Über die Einwirkung von Formaldehyd und Halogenwasserstoff auf Derivate des Anthracens

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

DER NATURWISSENSCHAFTLICHEN FAKULTÄT
DER JOHANN WOLFGANG GOETHE-UNIVERSITÄT
ZU FRANKFURT AM MAIN

vorgelegt von

Erich Kamp
aus Mainz

1936

Dissertationsdruckerei von F. W. Kalbfleisch in Gelnhausen.

Referent: Professor Dr. W. Jander.

Tag der mündlichen Prüfung: 27. Januar 1936.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Meinen lieben Eltern.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547420_0044

Theoretischer Teil.

Grassi und Maselli[1]) haben im Jahre 1898 erstmalig die direkte Einführung der Chlormethylgruppe in aromatische Kohlenwasserstoffe durchgeführt. Sie ließen s-Dichlormethyläther auf Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid oder Zinkchlorid als Kondensationsmittel einwirken und erhielten dabei Benzylchlorid und Diphenylmethan.

Rabzewitsch-Subkowski[2]) ersetzte den s-Dichlormethyläther durch den entsprechenden gebromten Äther und erhielt bei der Einwirkung auf Benzol in Gegenwart von Aluminiumbromid als Hauptprodukt Diphenylmethan neben kleineren Mengen m- und p-Dibenzylbenzol, Toluol und Anthracen.

Nachdem Stephen, Short und Gladding[3]) in größerem Umfang die Einwirkung von s-Dichlormethyläther und s-Dibrommethyläther auf Benzol, Homologe des Benzols, halogenierte und nitrierte Benzole in Gegenwart von Kondensationsmitteln untersucht hatten, erfuhr das Verfahren zur Einführung von Chlormethylgruppen in aromatische Verbindungen eine Vereinfachung durch Blanc[4]), welcher mit Trioxymethylen und Chlorwasserstoff bzw. wäßrigem Formaldehyd und Chlorwasserstoff in Gegenwart von Zinkchlorid als Kondensationsmittel arbeitete.

Eine weitere Vereinfachung gegenüber dem Verfahren von Blanc erzielte die I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, welche fand, daß sich die Umsetzung bereits ohne Kondensationsmittel mit Hilfe von wäßrigem Formaldehyd und Chlorwasserstoff durchführen läßt; z. B. konnte nach diesem Verfahren aus Naphtalin[5]) leicht α-Chlormethylnaphtalin gewonnen werden.

Man kann sich den Verlauf der Reaktion wahrscheinlich so vorstellen, daß der primär gebildete s-Dichlormethyläther mit 2 Molekülen der aromatischen Verbindung unter Austritt von Chlorwasserstoff reagiert. Der s-Dialkyläther wird dann durch

---

[1]) Gaz. chim. ital. 28 II, 477 (1898)
[2]) Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 46, 698 (1914)
[3]) Chem. Soc. 117, 510 (1920)
[4]) Amer. Perfumer 17, 541, Bull. Soc. Chim. de France [4] 33, 313 (1923)
[5]) D. R. P. 508890, C. 31 I, 1830

Chlorwasserstoff in 1 Molekül Chlormethylverbindung und 1 Molekül Alkohol gespalten, welch letzterer unter der Einwirkung von Chlorwasserstoff ebenfalls in die Chlormethylverbindung übergeht:

$$Ar\,H + Cl\,H_2C\,O\,CH_2Cl + H\,Ar \xrightarrow{HCl} Ar\,H_2C\,O\,C\,H_2\,Ar$$

$$\xrightarrow{HCl} Ar\,CH_2Cl + Ar\,CH_2OH \longrightarrow 2\,Ar\,CH_2Cl$$

In den letzten Jahren sind im hiesigen Institut Versuche über das Verhalten einer langen Reihe von aromatischen Verbindungen gegen Formaldehyd und Chlorwasserstoff durchgeführt worden, wobei insbesondere die Frage geprüft worden ist, mit welcher Leichtigkeit der Ersatz eines aromatisch gebundenen H-Atoms durch die Gruppe CH_2Cl stattfindet, und wie diese Leichtigkeit von der Bauart des Moleküls und von den in aromatischen Kernen noch vorhandenen Substituenten abhängt. Diese zum größten Teil noch unveröffentlichten Versuche bezogen sich auf eine Reihe von Derivaten des Benzols[6]), des Diphenyls und Terphenyls[7]), Diphenylmethans, Naphtalins, Tetralins und anderer polycyklischer Kohlenwasserstoffe.

Es ist sehr auffallend, daß, während, wie vorhin erwähnt, der fertige s-Dibrommethyläther zur Reaktion angewandt worden ist, noch niemals bisher versucht wurde, die Reaktion mit wäßrigem Formaldehyd und Bromwasserstoff an Stelle von Chlorwasserstoff durchzuführen. Die Notwendigkeit, die im Hauptkapitel meiner Arbeit mit Hilfe von Chlorwasserstoff durchgeführten Versuche auch auf Bromwasserstoff zu übertragen, hat mich veranlaßt, auch bei einfacherem Material die Verwendbarkeit von Bromwasserstoff zu prüfen, und zwar war es insbesondere Xylol, welches mir als Untersuchungsmaterial diente. Das Ergebnis sei hier vorangestellt.

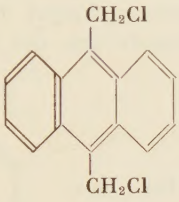
Es zeigte sich, daß man genau so auf diesem Wege aromatische H-Atome durch die Gruppen CH_2Br wie mit Hilfe von Chlorwasserstoff durch die Gruppen CH_2Cl ersetzen kann, nur ist die Reaktion unter gleichen Bedingungen eine energischere; z. B. werden unter Bedingungen, bei welchen Xylol durch CH_2O+HCl zu etwa 25% monochlormethyliert wird, während der Rest mehr CH_2Cl-Gruppen aufnimmt[6]), durch CH_2O+HBr nur etwa 10% monobrommethyliert und der Rest in komplizierterer Weise angegriffen. Dabei werden nicht nur mehr als eine CH_2Br-Gruppe ein-

[6]) v. Braun und Nelles, B. 67, 1094 (1934)
[7]) v. Braun, Irmisch und Nelles, B. 66, 1471 (1933)

geführt, sondern daneben auch von einem Xylol-Molekül zum anderen CH_2-Brücken geschlagen.

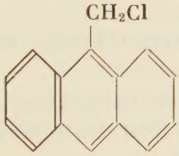
Das vorhin erwähnte Hauptkapitel meiner Arbeit betraf das Verhalten einer Reihe von Anthracenderivaten gegen Formaldehyd und Halogenwasserstoff.

Über das Verhalten des Anthracens selbst war kurz vor Beginn meiner Untersuchung im hiesigen Institut festgestellt worden, daß es sehr glatt mit Formaldehyd und Chlorwasserstoff in Reaktion tritt, und zwar sind es die zwei ms-H-Atome, die in die Reaktion einbezogen werden. Sie reagieren mit gleicher Leichtigkeit, sodaß sich nur die Verbindung



I

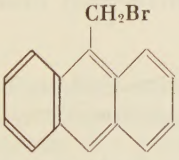
dagegen auch nicht in geringster Menge die Monochlormethylverbindung



II

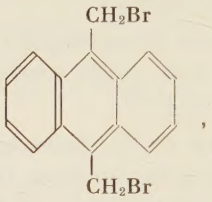
fassen läßt.

Wie zu erwarten war, konnte ich mit Leichtigkeit feststellen, daß auch die Reaktion mit Formaldehyd und Bromwasserstoff beim Anthracen ganz analog verläuft. Insbesondere war es auch hier nicht möglich, eine monobrommethylierte Verbindung



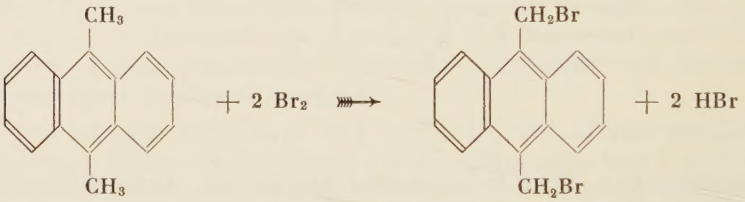
III

zu fassen, sondern nur den Dibrommethyl-Körper



IV

der schon aus der Literatur bekannt ist, aber auf viel umständlicherem Wege isoliert worden war: Barnett[8]) hatte ihn im Verlauf seiner bekannten, ausgedehnten Untersuchungen auf dem Anthracengebiet durch Bromierung des 9,10-Dimethyl-anthracens gewonnen:



IV

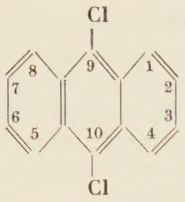
Die eigentliche Untersuchung hatte den Zweck, festzustellen,

1. ob Anthracen, wenn es in beiden ms-Stellungen substituiert ist, mit Formaldehyd und Halogenwasserstoff noch an einer anderen Stelle reagiert,
2. ob, wenn nur die 9-Stellung besetzt ist, die Reaktion sich lediglich auf die 10-Stellung beschränkt,
3. ob es auf einem Umwege möglich ist, zum ms-Monochlormethylanthracen zu gelangen,
4. ob und in welcher Weise sich in α-Stellung befindliche Substituenten auf die Reaktionsfähigkeit der ms-H-Atome bei der Einwirkung von Formaldehyd und Halogenwasserstoff auswirken.

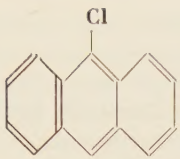
Zur Untersuchung der Fragen 1 und 2 dienten das 9,10-Dichlor- und das 9-Chlor-anthracen:

---

[8]) Barnett und Matthews, B. 59, 1429 (1926)

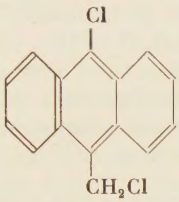


V



VI

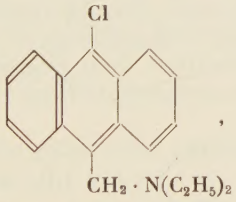
Bei dem ersteren zeigte sich, daß ein Umsatz als Zeichen der Reaktionslosigkeit der H-Atome 1 bis 8 überhaupt nicht erfolgt, und bei der 9-Chlor-Verbindung, daß nur der 9-Chlor-10-chlormethyl-Körper



VII

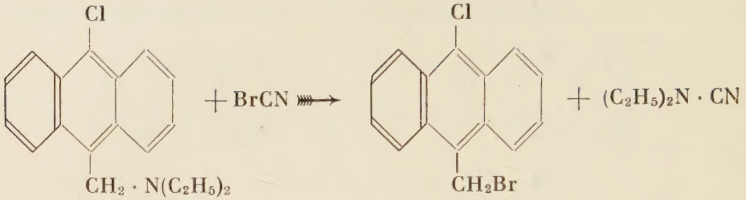
gebildet wird.

Ich möchte gleich an dieser Stelle bemerken, daß ein CH_2Cl-haltiges Umsetzungsprodukt aus der Reaktionsmasse, soweit es nicht dank seinen Löslichkeitsverhältnissen glatt gefaßt werden kann, sehr gut nach Umsatz mit einer Base, z. B. Diäthylamin, in Form des entsprechenden basischen Derivates, z. B.



VIII

isolierbar ist. Diese basischen Verbindungen sind leichter als die entsprechenden Chlormethylverbindungen destillierbar und lassen sich dank der Benzyl-Stellung des Stickstoffs mit Halogencyan wieder in die Halogenomethylverbindung zurückverwandeln, z. B.:



VIII IX

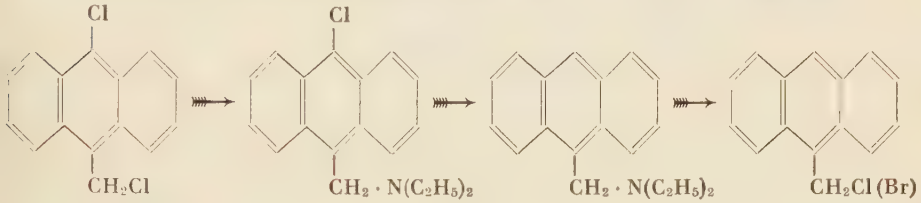
So kann man aus der oben erwähnten Chlormethylverbindung VII mit Leichtigkeit die entsprechende Brommethylverbindung IX gewinnen.

Man kann zu diesen Brommethylverbindungen auch direkt, durch Einwirkung von CH_2O+HBr statt CH_2O+HCl, gelangen, und einer der im folgenden von mir genau verfolgten Gesichtspunkte bestand bei α-substituierten Anthracenen in einem Vergleich des Umsatzes bei Anwendung von HCl auf der einen und von HBr auf der anderen Seite.

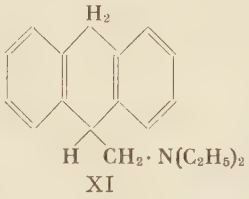
Bezüglich der Umsetzung mit CH_2O+HBr möchte ich jetzt schon bemerken, daß sie, abgesehen vom größeren Umfang der Reaktion gegenüber CH_2O+HCl, noch dadurch charakterisiert ist, daß sich aus Formaldehyd und Bromwasserstoff in recht bedeutendem Maße flüssige Verbindungen vom Charakter gebromter Äther (Dibrom-dimethyläther und Homologe) bilden, die ich nicht näher untersucht habe, da sie zu gleicher Zeit im hiesigen Institut von anderer Seite untersucht worden sind, und über die ich nur bemerken möchte, daß sie dank ihrer Leichtflüchtigkeit sich von den Umsetzungsprodukten der Anthracen-Körper leicht abtrennen lassen. Dasselbe gilt auch für Äthylenbromid, welches beim Arbeiten mit Bromwasserstoff gebildet werden kann, wenn man zur Erleichterung der Reaktion dem Gemisch von wäßrigem Bromwasserstoff und Anthracenverbindung etwas Dioxan als Lösungsmittel zusetzt:

Es empfiehlt sich ganz allgemein, in der Reihe der Anthracenverbindungen ein Lösungsmittel anzuwenden, und als solches eignet sich auch, wie ich bei gelegentlicher Variation der Versuche fand, bis zum gewissen Grade Benzol, welches selber mit CH_2O+HCl außerordentlich langsam reagiert.

Das 9-Chlor-10-chlormethyl-anthracen (VII) wurde von mir verwendet, um Punkt 3 der obigen Zusammenstellung zu prüfen. Ich legte mir die Frage vor, ob es möglich sein würde, dasselbe nach Überführung in die Base VIII durch Reduktion zu entchloren (X), und dann mit Hilfe der Halogencyanreaktion zum Chlormethyl- oder Brommethyl-anthracen (II, III) zu gelangen:



Leider erwies sich der Weg nicht gangbar: Die Reduktion von VIII führte neben der Eliminierung des Chlors zur Aufnahme von 2 Atomen Wasserstoff im mittleren Kern[9]), und auch die Versuche zur Dehydrierung des 9-Diäthylaminomethyl-9,10-dihydroanthracens

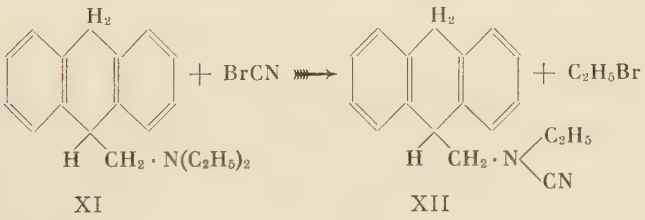


XI

zum 9-Diäthylaminomethyl-anthracen (X) verliefen ohne Erfolg: teils (thermische Behandlung) lieferten sie Anthracen, teils (Bleitetraacetat) Anthrachinon, teils endlich (HNO_2, $FeCl_3$, H_2O_2, Chinon) waren sie ohne Wirkung.

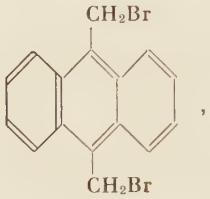
---

[9]) Die Bromcyan-Reaktion nahm daher den folgenden Verlauf:



XI XII

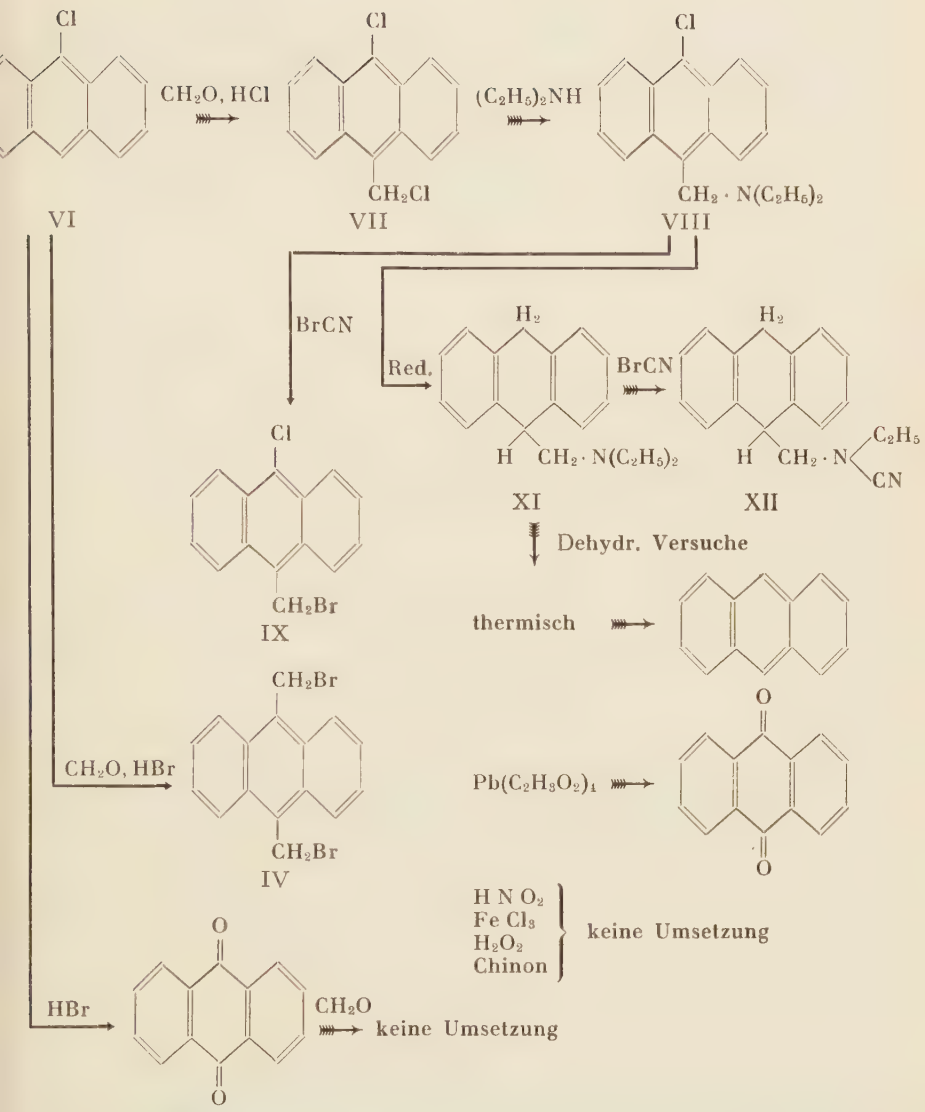
Wie ich vorhin erwähnt habe, kann die aus der Verbindung mit der Gruppe $CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$ erhältliche CH_2Br-Verbindung auch direkt mit Hilfe von $CH_2O + HBr$ erhalten werden, und es werden im nachfolgenden eine Reihe von Beispielen für diese Umsetzung gegeben. Merkwürdigerweise gelingt beim 9-Chloranthracen die Umsetzung nicht. Als fast ausschließliches Reaktionsprodukt erhält man die Dibrommethylverbindung



IV

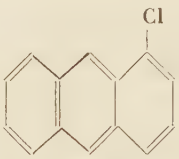
neben der in ganz geringer Menge noch ein Stoff gebildet wird, der vielleicht den gewünschten 9-Chlor-10-brommethyl-Körper IX darstellt, jedoch als solcher nicht mit Sicherheit diagnostiziert werden konnte. Der Verlauf der Reaktion ist schwer zu deuten. Man könnte wohl annehmen, daß das 9-Chloranthracen durch den Formaldehyd zu Anthracen reduziert und dieses dann sofort dibrommethyliert würde. Dem widerspricht aber die von mir gemachte Feststellung, daß das 9-Chloranthracen durch Bromwasserstoff sehr leicht und ergiebig zu Anthrachinon oxydiert, dieses aber mit Formaldehyd nicht zu Anthracen reduziert wird. Es muß weiteren Versuchen vorbehalten bleiben, diese sehr merkwürdige Reaktion in ihrem Mechanismus zu klären.

Im folgenden sei eine Übersicht über die besprochenen Umwandlungen des 9-Chloranthracens gegeben:



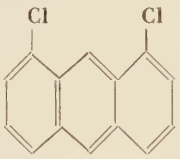
Während aus dem Vorstehenden ersichtlich ist, daß eine Monochlormethylierung oder Monobrommethylierung des Anthracens selber auf direktem und indirektem Wege nicht zu erreichen ist, glaubte ich, diese einseitige Reaktion zum mindesten

bei einer bestimmten Klasse von Anthracen-Abkömmlingen durchführen zu können, nämlich solchen, bei denen das eine der ms-H-Atome durch α-Substituenten in den seitlichen Benzolkernen blokkiert und so voraussichtlich reaktionsträger gemacht ist. Die Überlegung, daß eine solche Wirkung von α-Substituenten sich wohl bemerkbar machen müsse, führte mich in einer ersten Versuchsreihe zur Prüfung der Verhältnisse beim α-Chloranthracen

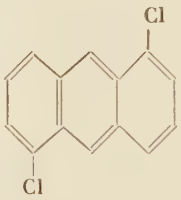


XIII

Nachdem hier meine Erwartung in Erfüllung gegangen war, dehnte ich meine Untersuchungen weiter aus auf 1,8-Dichlor- und 1,5-Dichlor-anthracen



XIV



XV

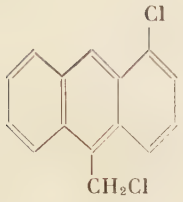
ferner auf 1,2-Benzo- und 1,2,5,6-Dibenzo-anthracen

XVI

XVII

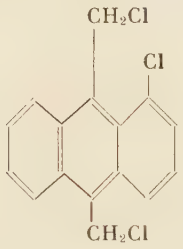
während, wie hier eingeschaltet werden möge, zu gleicher Zeit von Herrn H. Hofmann im hiesigen Institut die α-methylierten Anthracene einer Prüfung unterzogen wurden.

Ich rechnete beim α-Chloranthracen (XIII) mit der Möglichkeit, daß die Verbindung



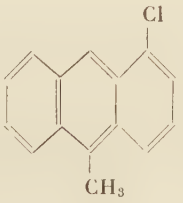
XVIII

sich wohl würde fassen lassen, daß daneben aber auch die Verbindung



IXX

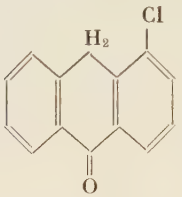
in die Erscheinung treten würde. In Wirklichkeit zeigte sich, daß die Verhältnisse viel einfacher liegen. Als einziges Reaktionsprodukt kann nämlich nur die Monochlormethylverbindung XVIII gefaßt werden. Daß ihr diese Konstitution zukommt, ließ sich durch Reduktion zur Methylverbindung



XX

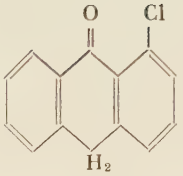
zeigen.

Die beiden Chlor-anthrone,



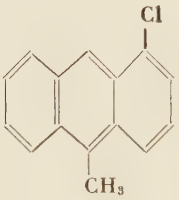
XXI

und



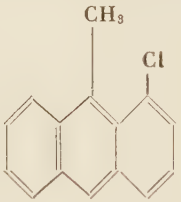
XXII

welche aus dem α-Chloranthrachinon nach Barnett u. Matthews[10]) erhalten werden können und in ihrer Konstitution sichergestellt sind, konnte ich mit Magnesium-Jodmethyl zu den Chlor-methyl-anthracenen



XX

und



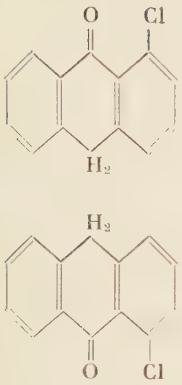
XXIII

umsetzen, und von diesen erwies sich XX mit meiner durch Reduktion gewonnenen Methylverbindung identisch.

Ich möchte bemerken, daß der Konstitutionsbeweis für die beiden Anthrone von Barnett und Matthews[10]) folgendermaßen geführt worden ist:

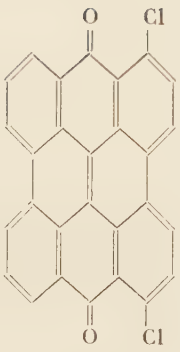
Das bei der Reduktion von α-Chloranthrachinon mit Aluminium und konzentrierter Schwefelsäure entstehende 1-Chlor-anthron-(9) (XXII) gibt nach Eckert und Tomaschek[11]) bei der Oxydation ein Dichlor-dianthron XXIV, welches photochemisch in ein auch aus 4,4'-Dichlor-1,1'-dianthrachinonyl (XXVI) erhältliches Dichlor-ms-naphto-dianthron XXV überzuführen war:

[10]) Chem. Soc. 123, 2549 (1923)
[11]) M. 39, 839 (1918)

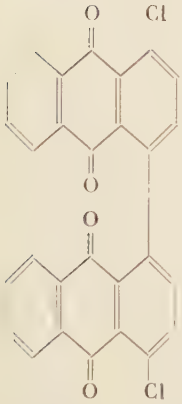


XXII

XXIV



XXV



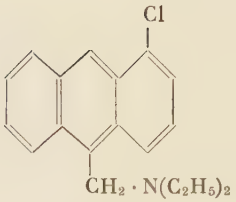
XXVI

XXVII

Das durch Reduktion von α-Chloranthrachinon mit Zinn und Salzsäure erhältliche 1-Chlor-anthron-(10) (XXI) läßt sich nicht in ein Dianthron überführen.

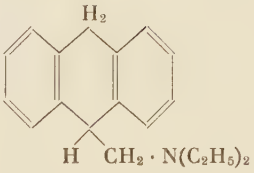
Die Umwandlung meines Chlormethyl-Körpers XVIII in die Methylverbindung XX ließ sich, wie in allen ähnlichen Fällen, durch Behandlung mit Zinkstaub und Natronlauge durchführen.

Arbeitet man mit Natrium und Alkohol, so wird auch in dieser Reihe der mittlere Kern dihydriert, sodaß man z. B. aus dem mit Diäthylamin entstehenden basischen Produkt



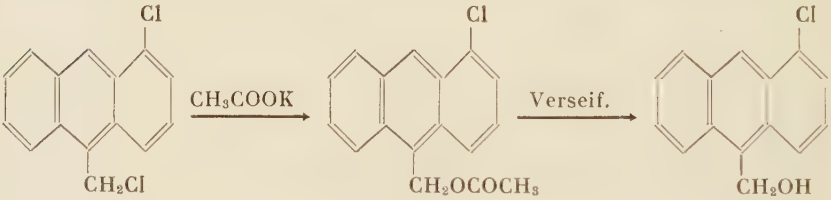
XXVIII

die vorhin beschriebene Base



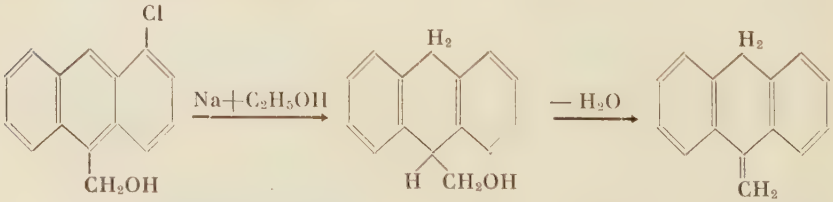
XI

bekommt. Geht man hingegen aus von dem nach den Formeln

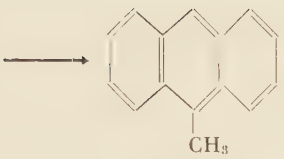


XVIII XXIX XXX

erhältlichen Alkohol XXX, so resultiert als Produkt der Reduktion das 9-Methylanthracen (XXXIII), wobei vermutlich der folgende Weg zurückgelegt wird:

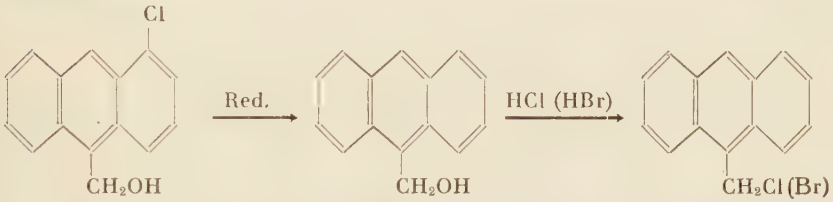


XXX XXXI XXXII



XXXIII

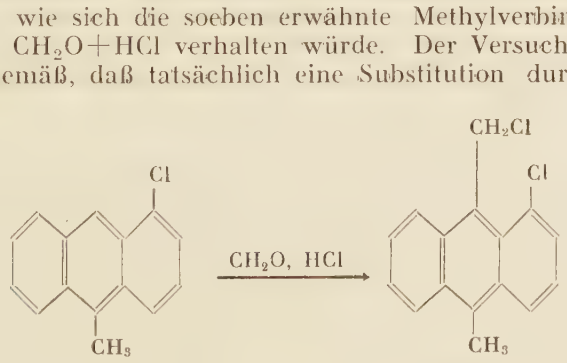
Wäre es mir geglückt, durch Reduktion von XXX unter Eliminierung des Chlors zu dem Alkohol XXXIV zu gelangen, so hätte ich auf dem folgenden Wege die vorhin erwähnte Frage 3 lösen können:



XXX XXXIV II, III

Es ist also weder auf dem Umwege über die Diäthylaminverbindung (VIII, XXVIII) noch über den Alkohol (XXX) möglich, zu dem monochlormethylierten oder monobrommethylierten Anthracen (II, III) zu gelangen.

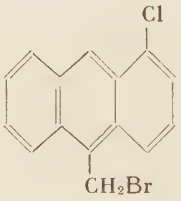
In einer Reihe von Versuchen bei einfacheren aromatischen Verbindungen hatte sich gezeigt, daß die Gegenwart von CH_3 die o- und namentlich die p-ständigen H-Atome reaktionsfreudiger gegenüber CH_2O+HCl macht; z. B. reagiert Toluol sehr viel leichter als Benzol. Es war daher von besonderem Interesse, festzustellen, wie sich die soeben erwähnte Methylverbindung XX gegenüber CH_2O+HCl verhalten würde. Der Versuch ergab erwartungsgemäß, daß tatsächlich eine Substitution durch CH_2Cl erfolgt



XX XXXV

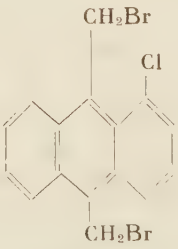
sodaß durch die Methylgruppe die hindernde Wirkung des benachbarten Chlors weitgehend zurückgedrängt wird.

Auch durch Anwendung von Bromwasserstoff statt Chlorwasserstoff läßt sich beim α-Chloranthracen die Trägheit des zum Chlor benachbarten H-Atoms weitgehend überwinden. Die der Chlormethylverbindung XVIII entsprechende Monobrommethylverbindung



XXXVI

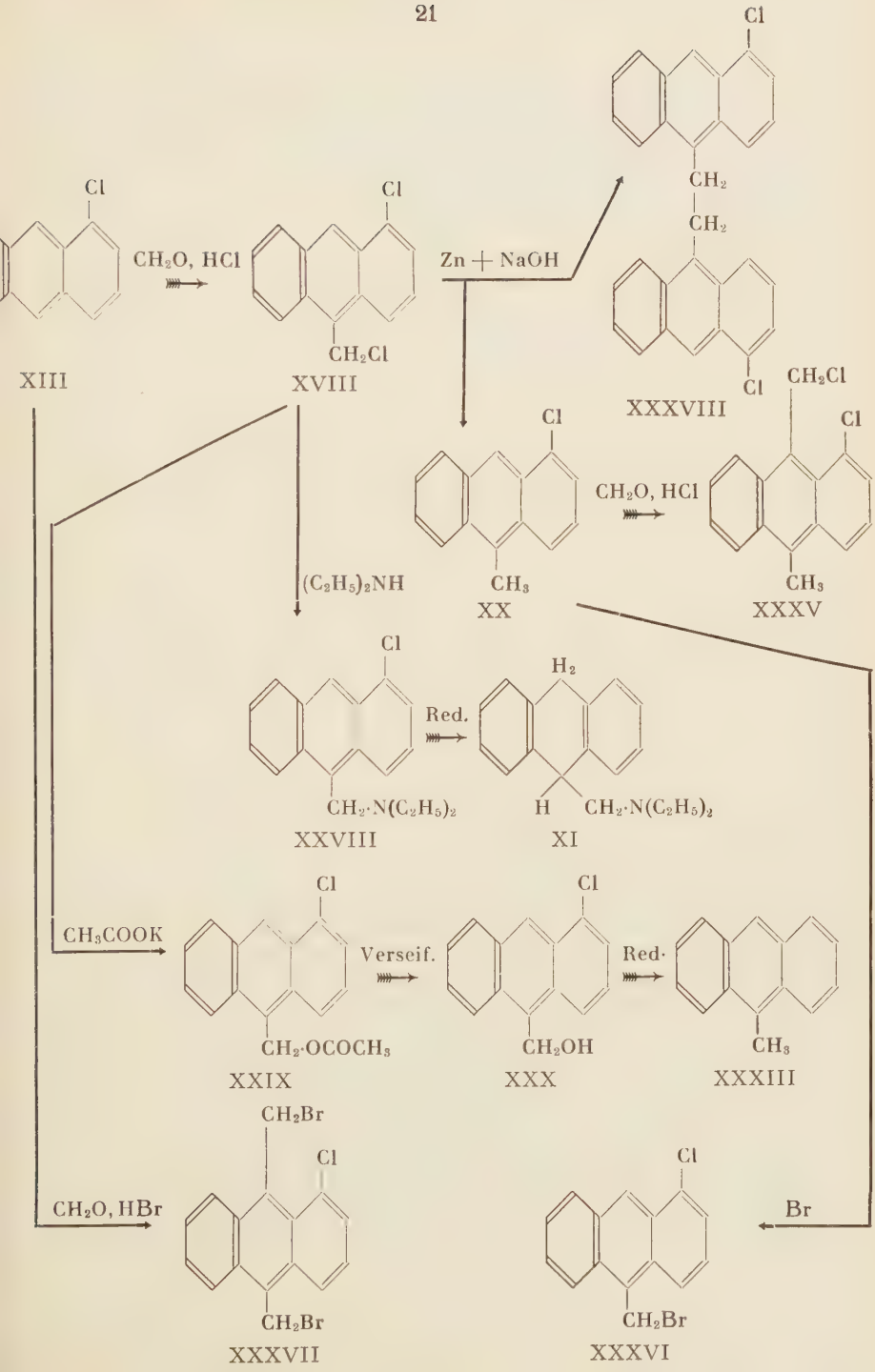
konnte nicht nachgewiesen werden, während sich leicht der zweifach substituierte Anthracen-Körper



XXXVII

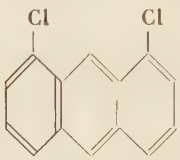
fassen ließ.

Ich möchte bemerken, daß der einfach brommethylierte Körper XXXVI sich verhältnismäßig leicht durch Bromierung der Methylverbindung XX hat gewinnen lassen, wie das in folgender Zusammenstellung der ausgeführten Reaktionen zum Ausdruck kommt:


Cl
CH2O, HCl
CH2Cl
XIII
XVIII
Zn + NaOH
CH2
CH2
Cl
XXXVIII
CH2Cl
Cl
CH3
XX
CH2O, HCl
XXXV
(C2H5)2NH
Red.
H2
CH2·N(C2H5)2
H
XXVIII
XI
CH3COOK
Verseif.
Red·
CH2·OCOCH3
CH2OH
XXIX
XXX
XXXIII
CH2Br
CH2O, HBr
XXXVII
Br
XXXVI

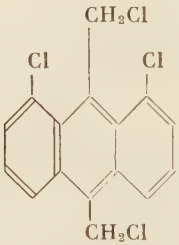
In dieser Zusammenstellung ist neben dem methylierten Reduktionsprodukt XX der Chlormethylverbindung XVIII noch eine andere bei der Behandlung mit Zinkstaub und Natronlauge erhaltene Verbindung XXXVIII aufgenommen, welche durch Vereinigung von 2 Molekülen Chlormethylverbindung unter Herausspalten von 2 Cl-Atomen entstanden ist.

Wie zu erwarten war, wurde auch das 1,8-Dichlor-anthracen



XIV

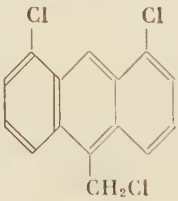
nur monochlormethyliert, während eine Dichlormethylverbindung



XXXIX

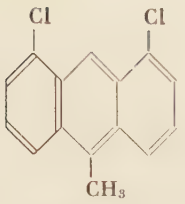
nicht nachgewiesen werden konnte.

Daß der Chlormethylverbindung die infolge der Blockierung des 9-ständigen H-Atoms durch die beiden benachbarten Cl-Atome zu erwartende Konstitution



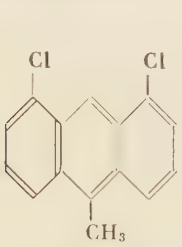
XXXX

zukommt, wurde bewiesen durch Reduktion zur Methylverbindung

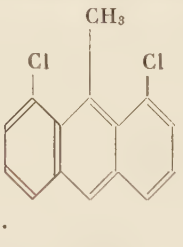


XXXXI

Die zum Vergleich notwendigen beiden Methylverbindungen,

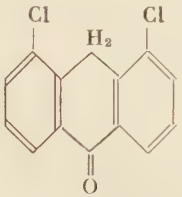


und

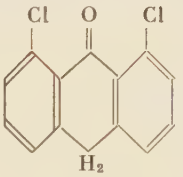


XXXXI XXXXII

haben Barnett, Goodway und Wiltshire[12]) durch Umsetzung der entsprechenden Anthrone,



und



XXXXIII XXXXIV

mit Magnesium-Jodmethyl dargestellt. Es zeigte sich, daß die Methylverbindung XXXXI mit der von mir gewonnenen Methylverbindung übereinstimmt. Das Produkt Barnetts schmilzt zwar 3° tiefer als meine Methylverbindung, jedoch ist das bestimmt nur durch größere Reinheit meiner Verbindung bedingt, zumal der Körper XXXXII nach Barnett 26° tiefer schmilzt als XXXXI.

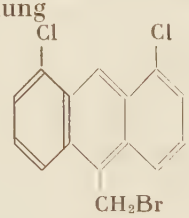
Der Konstitutionsbeweis für die beiden Anthrone, von denen XXXXIII durch Reduktion von 1,8-Dichlor-anthrachinon mit Zinn und Salzsäure, XXXXIV durch Reduktion mit Aluminium und konzentrierter Schwefelsäure gewonnen wurde, ist von Bar-

[12]) B. 63, 472 (1930)

nett und Hewett[13]) auf Grund der Tatsache geführt worden, daß nur dem CO benachbarte Cl-Atome bei der Einwirkung von Kupfercyanür in Benzylcyanid Nitrile liefern: Das Monobenzylderivat aus 1,8-Dichlor-anthron-(10) (XXXXIII) blieb unverändert, während das Isomere aus 1,8-Dichlor-anthron-(9) (XXXXIV) verharzte; dagegen lieferte das Bis-o-chlorbenzylderivat des letzteren ein Dinitril. 1,8-Dichlor-10-methoxy-10-phenyl-anthron-(9) lieferte neben viel Harz anscheinend ebenfalls ein Dinitril. Damit ist die Konstitution der beiden isomeren Anthrone bewiesen.

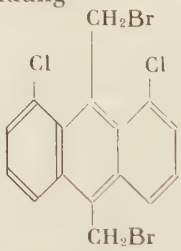
Wie bei der Methylverbindung des α-Chloranthracens (XX), war es auch hier von Interesse, zu sehen, wie sich die Methylverbindung XXXXI gegenüber CH_2O+HCl verhalten würde. Es zeigte sich, daß keine Umsetzung erfolgt, woraus man ersehen kann, daß die beiden in 1,8-Stellung befindlichen Cl-Atome die Reaktionsfähigkeit des 9-ständigen H-Atoms soweit herabsetzen, daß der reaktionsfördernde Einfluß der Methylgruppe nicht mehr zur Geltung kommt.

Auch bei der Brommethylierung des 1,8-Dichlor-anthracens macht sich der verstärkt hindernde Einfluß von 2 benachbarten Substituenten auf die 9-Stellung bemerkbar. Während, wie oben erwähnt, das α-Chloranthracen ausschließlich dibrommethyliert wird, erhält man beim 1,8-Dichlor-anthracen neben 69% d. Th. Monobrommethylverbindung



XXXXV

nur 4% d. Th. der Verbindung

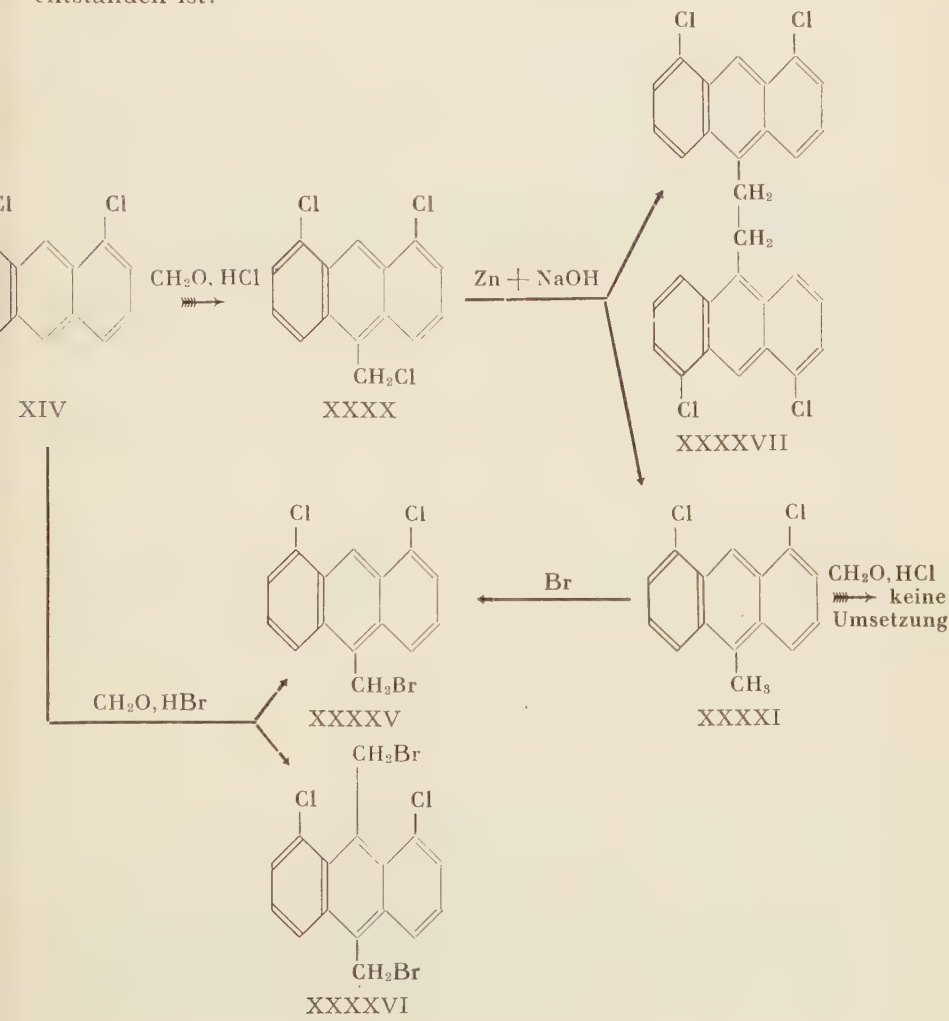


XXXXVI

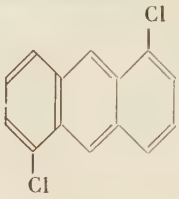
[13]) Chem. Soc. 1932, 506

Die Monobrommethylverbindung XXXXV konnte auch durch Bromierung der Methylverbindung XXXXI erhalten werden.

Aus der nachfolgenden Zusammenstellung ersieht man, daß auch hier bei der Behandlung der Chlormethylverbindung XXXX mit Zinkstaub und Natronlauge neben der methylierten Verbindung XXXXI noch ein anderes Produkt XXXXVII unter Abspaltung von 2 Cl-Atomen aus 2 Molekülen Chlormethylverbindung entstanden ist:



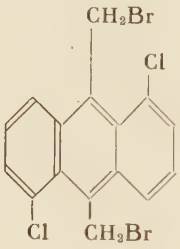
Bei dem 1,5-Dichlor-anthracen



XV

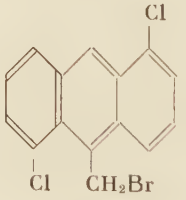
trat mit CH_2O+HCl überhaupt keine Umsetzung ein. Dies war vorauszusehen, da bei demselben beide ms-H-Atome durch benachbarte Cl-Atome in ihrer Reaktionsfähigkeit behindert sind.

Hingegen war mit Bromwasserstoff an Stelle von Chlorwasserstoff eine Umsetzung zu erwarten, was auch tatsächlich der Fall ist. Es konnte dabei in einer nicht ganz 40% d. Th. betragenden Ausbeute die Dibrommethylverbindung



XXXXVIII

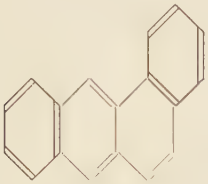
gefaßt werden, während daneben in ganz geringer Menge noch ein Stoff vorhanden war, von dem nicht mit Sicherheit festgestellt werden konnte, ob es sich hierbei um den monobrommethylierten Körper



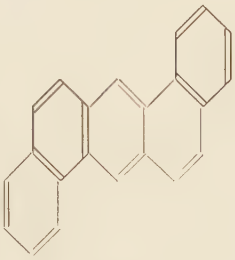
IL

oder ebenfalls um die etwas verunreinigte Dibrommethylverbindung XXXXVIII handelt. Man erkennt auch hier wieder den fördernden Einfluß von HBr gegenüber HCl auf den Gang der Reaktion.

Beim Übergang von den durch Cl substituierten Anthracenen zu den Benzo-Körpern



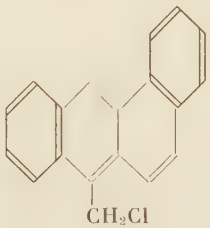
und



XVI XVII

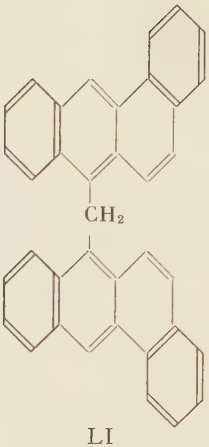
war vorauszusehen, daß auch die in 1,2-Stellung befindliche Benzo-Gruppe reaktionshindernd auf das benachbarte ms-H-Atom einwirken würde. Inwieweit diese hindernde Wirkung mit den bei Cl-Substituenten gemachten Beobachtungen übereinstimmt, ist aus dem Folgenden zu ersehen.

Das in seinem Aufbau dem α-Chloranthracen (XIII) entsprechende 1.2-Benzanthracen (XVI) wird nur monochlormethyliert, und zwar entsteht dabei hauptsächlich



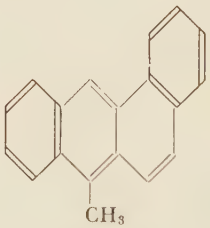
L

und daneben in ganz geringer Menge noch eine Monochlormethylverbindung, von der nicht mit Sicherheit festgestellt werden konnte, ob sie mit L übereinstimmt, oder ob es sich vielleicht hierbei um eine isomere Form handelt. Außerdem konnte in geringer Menge noch ein hochschmelzender Kohlenwasserstoff gefaßt werden, der sich als das unter HCl-Austritt gebildete Umsetzungsprodukt von 1 Molekül Chlormethylverbindung L mit 1 Molekül 1,2-Benzanthracen erwies:



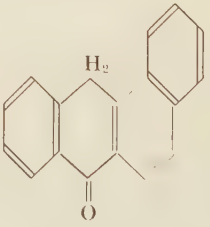
LI

Der Beweis dafür, daß der Chlormethylverbindung Formel L zukommt, konnte nicht, wie bei den Chlormethylverbindungen von α-Chloranthracen und 1,8-Dichlor-anthracen, über die Methylverbindung



LII

angetreten werden, denn obwohl die Reduktion der Chlormethylverbindung L zur Methylverbindung LII mit Leichtigkeit gelang, fehlte mir nach den Angaben von Cook[14]) der Vergleichskörper: 1,2-Benzanthron-(10)

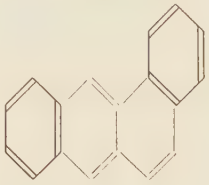


LIII

[14]) Chem. Soc. 1930, 1087

liefert mit Magnesium-Jodmethyl nur harzige Produkte. Ich mußte mich deshalb nach einem anderen Weg zum Beweise der Konstitution umsehen:

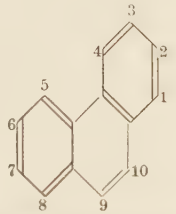
Da man sich das 1,2-Benzanthracen



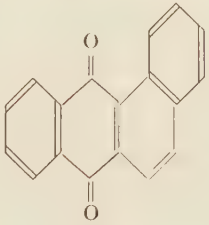
XVI

sowohl vom Anthracen

als auch vom Phenanthren



abgeleitet denken kann, war es durchaus möglich, daß die Chlormethylgruppe nicht in 10-Stellung des Anthracens, sondern in die ebenfalls reaktionsfähigen Stellen 9, 10 oder 1 des Phenanthrengerüstes eingetreten wäre. (Im hiesigen Institut ist kürzlich festgestellt worden, daß bei der Chlormethylierung des Phenanthrens die Stellen 9 [bzw. 10] und 1 bevorzugt sind.) Eine Entscheidung zwischen diesen beiden Möglichkeiten gelang durch Oxydation der Monochlormethylverbindung mit Chromsäure-Eisessig, wobei 1,2-Benzanthrachinon

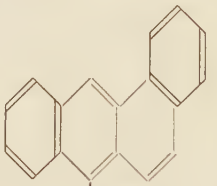


LIV

gebildet wurde. Daraus folgt, daß sich die Chlormethylgruppe in 9- oder 10-Stellung des Anthracen-Kerns befinden muß. Da aber bei α-Chloranthracen (XIII) und bei 1,8-Dichlor-anthracen (XIV) die 9-Stellung durch den Einfluß des benachbarten Chlors der Chlormethylierung vollständig unzugänglich ist, kann man mit größter Wahrscheinlichkeit annehmen, daß auch bei dem 1,2-Benzanthracen die Chlormethylierung in 10-Stellung erfolgt ist, sodaß Formel L mit Recht besteht.

Wie bei den Methylverbindungen von α-Chloranthracen (XX) und 1,8-Dichlor-anthracen (XXXXI) unternahm ich auch hier den Versuch, in die Methylverbindung LII noch eine Chlormethylgruppe einzuführen. Ich konnte dabei zwar kein reines Produkt fassen, jedoch weist die Analyse des destillierten Produktes darauf hin, daß eine geringe Chlormethylierung eingetreten ist. Es ergibt sich also wie bei der Methylverbindung des α-Chloranthracens (XX), daß die in 10-Stellung vorhandene Methylgruppe eine weitere Chlormethylierung, wenn auch hier nur in geringem Maße, ermöglicht.

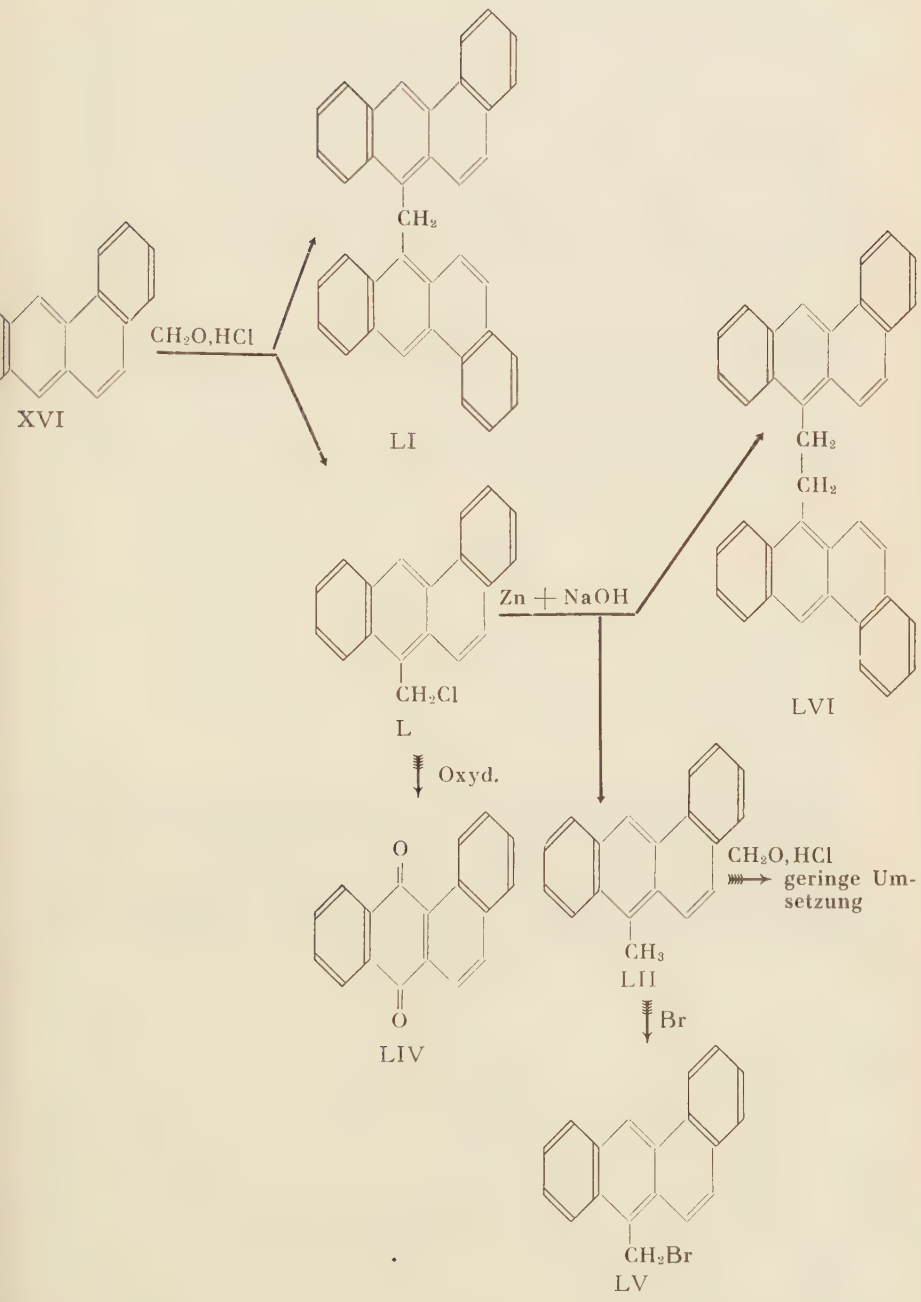
Die Bromierung der Methylverbindung LII lieferte die Monobrommethylverbindung



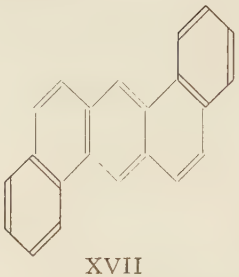
LV

Bezüglich der Einwirkung von CH_2O+HBr auf 1,2-Benzanthracen kann man aus dem im praktischen Teil angeführten Versuchsergebnis entnehmen, daß hier vielleicht sogar 3 CH_2Br-Gruppen in das Molekül des Kohlenwasserstoffs eingetreten sind (während in allen anderen von mir untersuchten Fällen bei Anthracenderivaten maximal 2 Brommethylgruppen eingeführt wurden), jedoch war es mir nicht mehr möglich, hier eine genaue Aufarbeitung der Reaktionsprodukte vorzunehmen.

Man ersieht aus der nachfolgenden Übersicht, daß bei der Behandlung der Chlormethylverbindung L mit Zinkstaub und Natronlauge wie in den vorhergehenden Fällen neben der methylierten Verbindung LII noch ein anderes Produkt LVI unter Abspaltung von 2 Cl-Atomen aus 2 Molekülen Chlormethylverbindung entstanden ist:


XVI
CH_2O,HCl
CH_2
LI
CH_2Cl
L
Zn + NaOH
CH_2
CH_2
LVI
Oxyd.
O
O
LIV
CH_2O, HCl
geringe Umsetzung
CH_3
LII
Br
CH_2Br
LV

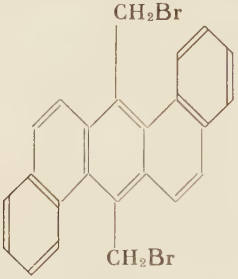
1,2,5,6-Dibenzanthracen



XVII

ergab in Übereinstimmung mit 1,5-Dichlor-anthracen (XV) mit CH_2O+HCl keine Umsetzung. Die beiden Benzo-Gruppen wirken also hier genau so reaktionshindernd wie dort die beiden Cl-Atome.

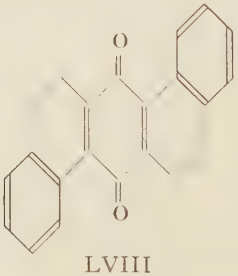
Dagegen konnte mit CH_2O+HBr, ebenfalls in Übereinstimmung mit 1,5-Dichlor-anthracen, die Dibrommethylverbindung



LVII

erhalten werden. Es wurde dabei, im Gegensatz zu den vorher angeführten Versuchen, auf eine genaue Ermittlung der Ausbeute verzichtet.

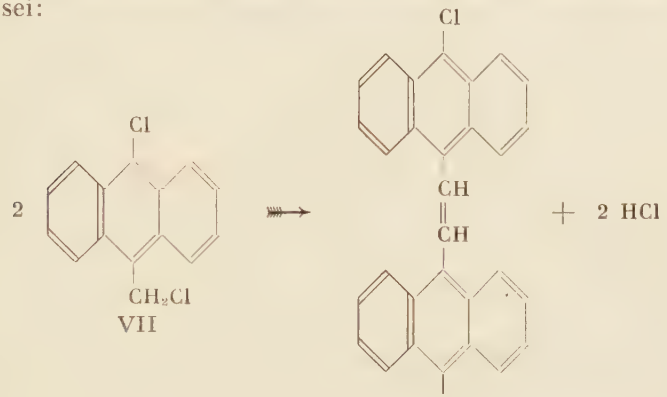
Der Beweis dafür, daß der Dibrommethylverbindung Formel LVII zukommt, wurde durch Oxydation mit Chromsäure-Eisessig erbracht, wobei 1,2,5,6-Dibenzanthrachinon



LVIII

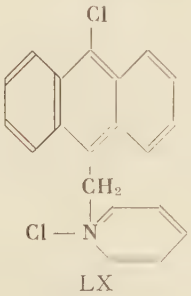
entstand. Die beiden Brommethylgruppen müssen sich also in 9,10-Stellung des Anthracen-Kerns befinden.

Zum Schluß möchte ich noch auf eine Beobachtung zu sprechen kommen, die ich bei der Chlormethylverbindung des 9-Chloranthracens (VII) machte. Ich stellte nämlich fest, daß der Schmelzpunkt dieser Chlormethylverbindung durch wiederholtes Umkristallisieren aus Benzol wesentlich erhöht wurde. Es lag die Vermutung nahe, daß dabei eine Vereinigung von 2 Molekülen Chlormethylverbindung unter Abspaltung von 2 Molekülen HCl erfolgt sei:

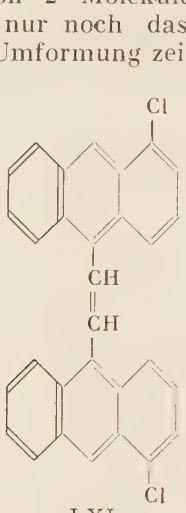


Die Analyse des hochschmelzenden Produktes ergab jedoch, daß dies nur zu einem geringen Teil eingetreten war.

Ich konnte aber die Vereinigung durch Kochen der Chlormethylverbindung mit Pyridin herbeiführen, und zwar erhielt ich dabei das Stilben-Produkt LIX in einer Ausbeute von 3,5% d. Th. Alles andere bestand aus der zwischen Chlormethylprodukt und Pyridin gebildeten quartären Verbindung

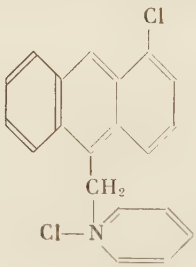


Es tauchte die Frage auf, ob auch die anderen von mir dargestellten Chlormethylverbindungen beim Kochen mit Pyridin eine derartige Vereinigung von 2 Molekülen ergeben würden. Ich konnte feststellen, daß nur noch das 1-Chlor-10-chlormethyl-anthracen (XVIII) diese Umformung zeigt. Neben 1,5% d. Th. des Stilben-Produktes



LXI

entstand auch hier die quartäre Verbindung

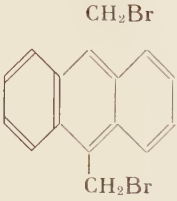
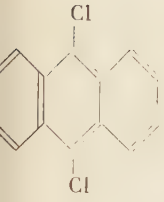
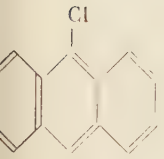
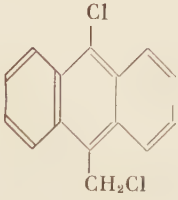
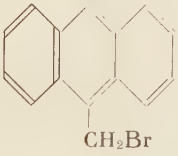
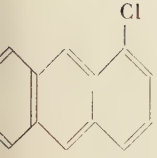
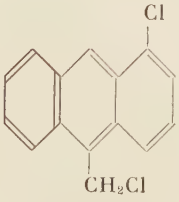


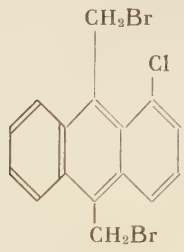
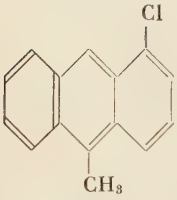
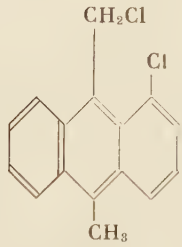
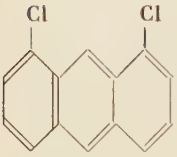
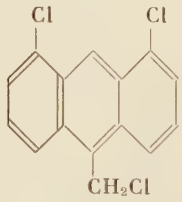
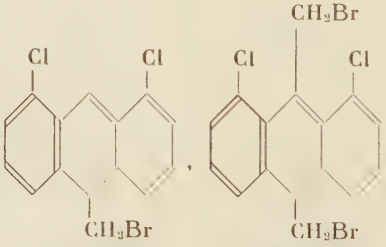
LXII

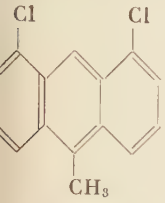
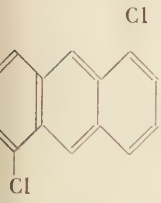
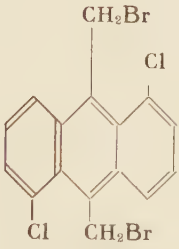
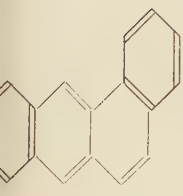
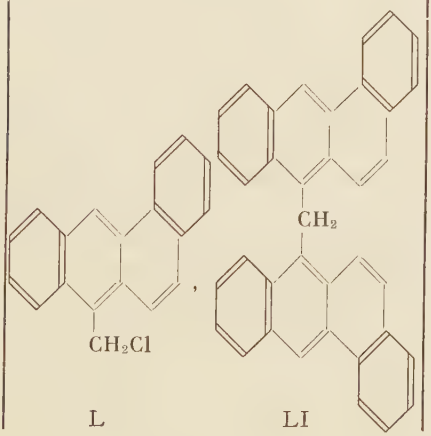
1,8-Dichlor-10-chlormethyl-anthracen (XXXX), 10-Chlormethyl-1,2-benzanthracen (L) und 9,10-Dichlormethyl-anthracen (I) [15]) ergaben nur quartäre bzw. diquartäre Verbindungen.

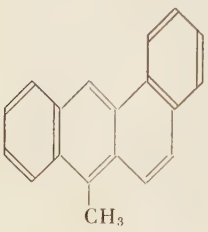
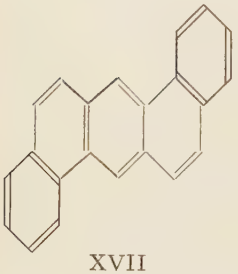
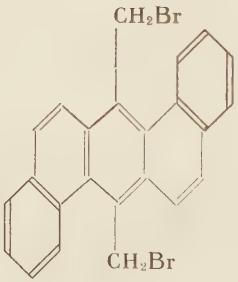
Aus der hierunter folgenden Zusammenstellung der Umsetzungsverhältnisse bei der Reaktion mit CH_2O+HCl bzw. CH_2O+HBr

[15]) v. Braun und Hofmann, unveröffentlicht.

Ausgangssubstanz	Reaktionsprodukte	Ausbeute bei $CH_2O + HCl$	Ausbeute bei $CH_2O + HBr$
	 IV		74%
 V	—	0%	
 VI	 VII	74%	
	 IV		57%
 XIII	 XVIII	69%	

Ausgangssubstanz	Reaktionsprodukte	Ausbeute bei $CH_2O + HCl$	$CH_2O +$
	 XXXVII		31%
 XX	 XXXV	30%	
 XIV	 XXXX	38%	
	 XXXXV XXXXVI		69%, 4

Ausgangssubstanz	Reaktionsprodukte	Ausbeute bei $CH_2O + HCl$	Ausbeute bei $CH_2O + HBr$
 XXXXI	—	0%	
 XV	—	0%	
	 XXXXVIII		38%
 XVI	 L , LI	61%, 3%	

Ausgangssubstanz	Reaktionsprodukte	Ausbeute bei $CH_2O + HCl$	Ausbeute bei $CH_2O +$
 LII	?	geringe Umsetzung	
 XVII	—	0%	
	 LVII		(33%)

kann zusammenfassend abgeleitet werden, daß bei Gegenwart von Cl-Atomen in α-Stellung und angulär gebundenen Benzogruppen die benachbarten ms-H-Atome von CH_2O+HCl nicht angegriffen werden, es sei denn, daß sie durch ein p-ständiges Methyl reaktionsfähiger gemacht werden. Durch CH_2O+HBr können sie aber in merklichem, zum Teil sogar in erheblichem Umfang in die Reaktion einbezogen werden.

Praktischer Teil.

Roh-Xylol.

Umsetzung von Roh-Xylol mit Formaldehyd und Bromwasserstoff.

106 g Roh-Xylol (1 Mol), das bekanntlich in der Hauptsache aus m-Xylol besteht, wurden mit 212 g 38-prozentigem Formalin (2,7 Mol CH_2O) und 1200 g 38-prozentiger Bromwasserstoffsäure (5,6 Mol HBr) versetzt und 7 Stunden auf dem Wasserbade unter Einleiten von Bromwasserstoff (dargestellt aus Tetralin + Brom) turbiniert. Darauf wurde das Reaktionsgemisch mit weiteren 212 g Formalin versetzt und nochmals 12 Stunden auf dem Wasserbade unter Einleiten von Bromwasserstoff turbiniert. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser verdünnt, das gebildete Öl in Äther aufgenommen, und die Ätherlösung mit Wasser, verd. Sodalösung, Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung mit Natriumsulfat und Abdestillieren des Äthers hinterblieben 221 g eines Öls, das bei 15 mm destilliert wurde:

1. bis 110°, wenige Tropfen
2. 110—160°, 18,5 g, helles Öl
3. 160—210° (Hauptmenge um 195°), 132 g, helles Öl, das beim Erkalten zu einer farblosen, halbfesten Masse erstarrt
4. 210—240° unter Zersetzung, wenige Tropfen

Der Rest wurde bei 0.3 mm weiterdestilliert:

5. 165—230° (darauf Zersetzung), 22,7 g, hellbraunes Öl
6. verharzter Rückstand, ca. 30 g.

Fraktion 2 enthält wohl in der Hauptsache die Monobrommethylverbindungen (9% d. Th.), denn die entsprechenden Monochlormethylverbindungen[16]) sieden bei 100—105°/14 mm.

Die Analysen der Fraktionen 3 und 5 ergaben:

3 : 134,5 mg Subst., 152,8 mg AgBr
$C_{10}H_{12}Br_2$: ber.: Br = 54,75%
gef.: Br = 48,34%

5 : 179,5 mg Subst., 169,7 mg AgBr
gef.: Br = 40,23%

---

[16]) v. Braun und Nelles, B. 67, 1094 (1934)

Fraktion 3 scheint neben den Dibrommethylverbindungen aus komplizierteren Produkten zu bestehen, bei welchen primär entstandene Brommethylverbindung sich mit dem Kohlenwasserstoff unter Abspaltung von HBr und Bildung von CH_2-Brücken verbunden hat.

Fraktion 5 scheint in noch höherem Maße diese komplizierteren Produkte zu enthalten.

Reduktion der Fraktion 3.

Zu der Lösung von 160 g Natriumhydroxyd in 1600 ccm Wasser wurden auf dem Wasserbade unter Rückfluß und Turbinieren zunächst 80 g Zinkstaub und dann nach und nach 40 g der Fraktion 3, welchen 100 ccm Benzol zur Verflüssigung zugesetzt waren, gegeben. Nach 4 Stunden war die organische Substanz halogenfrei. Das Reaktionsgemisch wurde mit Wasser verdünnt, ausgeäthert, die Ätherlösung mit Wasser, verd. Salzsäure, Wasser gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde der Rückstand fraktioniert, wobei nach dem Weggang des Benzols die Temperatur rasch auf 190° stieg:

1. 190—210°, 1,8 g, farblose, feste Masse, Smp. 48—54°

Der Rest wurde bei 13 mm weiterdestilliert:

2. 84—110°, 1,6 g, farblose, feste Masse, Smp. 48—54°
3. 110—180°, wenige Tropfen
4. 180—216°, 4,1 g, halbfeste, fast farblose Masse

Der Rest wurde bei 0,3 mm weiterdestilliert:

5. 170—310°, 1,8 g, halbfeste, gelbe Masse
6. verharzter Rückstand, ca. 6 g.

Die Fraktionen 1 und 2 konnten durch Umkristallisieren aus Alkohol auf den Schmelzpunkt 79—80° gebracht werden; sie bestehen also in der Hauptsache aus Durol.

Rohausbeute an Durol: 3,4 g = 18% d. Th.

Ausbeute an Durol, bezogen auf das Roh-Xylol: 8% d. Th.

Die geringe Ausbeute an Durol beweist die Richtigkeit der beim vorhergehenden Versuch gemachten Annahme, daß bei der Brommethylierung zum Teil CH_2-Brücken von einem Xylol-Molekül zum anderen geschlagen werden. Die Fraktionen 3—5 dieses Versuches sind offenbar zum größten Teil die neben den Dibrommethylverbindungen bereits vorhanden gewesenen Produkte dieser Art.

Anthracen.

Umsetzung von Anthracen mit Formaldehyd und Bromwasserstoff.

35,6 g Anthracen wurden mit 200 ccm Dioxan auf dem Wasserbade erwärmt und dann schnell auf 0° abgekühlt. Dabei fiel der gelöste Anteil (ungefähr $^1/_5$ des angewandten Kohlenwasserstoffs) feinpulvrig aus. Nach Zugabe von 158 g Formalin (10 Mol CH_2O) wurde unter Turbinieren und Kühlung mit Eiswasser 10 Stunden Bromwasserstoff eingeleitet; gegen Ende der Reaktion wurde bei Zimmertemperatur gearbeitet. Nach Beendigung der Reaktion wurde die breiige, grünlichgelbe Masse mit viel Wasser verdünnt. Der Niederschlag wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und durch Erwärmen auf dem Wasserbade getrocknet. Das hellgrüne Produkt wurde zur Reinigung mit warmem Chloroform ausgezogen, abgesaugt und mit Chloroform und Äther nachgewaschen. Es wurden so 54 g = 74% d. Th. eines gelben Pulvers erhalten, das bei 360° nicht geschmolzen war.

Sowohl die Analyse als auch die Übereinstimmung in der Unschmelzbarkeit mit dem Produkte Barnetts[17]) beweisen, daß 9,10-Dibrommethyl-anthracen (IV) entstanden ist. Eine Monobrommethylverbindung III konnte nicht nachgewiesen werden.

Analyse: 95,4 mg Subst., 97,9 mg AgBr

$C_{16}H_{12}Br_2$: ber.: Br = 43,92%
gef.: Br = 43,67%

9,10-Dichlor-anthracen (V).

Umsetzung von 9,10-Dichlor-anthracen mit Formaldehyd und Chlorwasserstoff.

5 g 9,10-Dichlor-anthracen[18]) wurden mit 50 g Dioxan (beim Erwärmen trat teilweise Lösung ein), 16 g Formalin (10 Mol CH_2O) und 20 g konzentrierter Salzsäure (10 Mol HCl) versetzt und unter Einleiten von Chlorwasserstoff 6 Stunden auf dem Wasserbade unter Rückfluß turbiniert. Es trat dabei keine sichtbare Verände-

---

[17]) Barnett und Matthews, B. 59, 1429 (1926)

[18]) Minajew und Fedorow, Rev. gén. Matières colorantes Teinture etc. 34, 330 (1930):
Chlorierung von Anthracen, das in techn. Dichlorbenzol suspendiert war.
Ich arbeitete mit einer Suspension in techn. Trichlorbenzol. Das Rohprodukt wurde aus Alkohol umkristallisiert: Schmelzpunkt 208—209°.

rung ein. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser verdünnt, und der gelbe Niederschlag abgesaugt: 5 g, Schmelzpunkt 206—208°. Eine Probe davon wurde aus Benzol umkristallisiert und zeigte dann den Schmelzpunkt 208—209°.

Die Mischprobe mit 9,10-Dichlor-anthracen ergab 208—209°.

Zurückgewonnenes Ausgangsprodukt: 100% d. Th.

9-Chloranthracen (VI).

A. Umsetzung von 9-Chloranthracen mit Formaldehyd und Chlorwasserstoff.

50 g 9-Chloranthracen[19]) wurden unter Erwärmen in 250 g Dioxan gelöst und mit 186 g Formalin (10 Mol CH_2O) und 230 g konzentrierter Salzsäure (10 Mol HCl) versetzt. In die trübe Mischung wurde auf dem Wasserbade unter Rückfluß und Turbinieren 6 Stunden Chlorwasserstoff eingeleitet. Nach $^1/_2$ Stunde färbte sich das Reaktionsgemisch braun, unter gleichzeitiger Bildung einer bröcklichen Abscheidung. Nach Beendigung der Reaktion wurde mit Wasser verdünnt, und der braune Niederschlag abgesaugt. Er wurde nach dem Trocknen auf Ton mit Äther ver-

---

[19]) Perkin, Chemical News 34, 145 (1876), Bull. Soc. Chim. de Paris [2] 27, 465 (1877):
Einleiten von Chlor in eine auf 0° gekühlte 1-prozentige Lösung von Anthracen in Schwefelkohlenstoff und Schmelzen des hierbei entstehenden Dichlordihydroanthracens.
Es stellte sich jedoch heraus, daß man bei Einhaltung dieser Vorschrift nur in ganz geringer Menge 9-Chloranthracen erhalten konnte; das Hauptprodukt war 9,10-Dichlor-anthracen (V).
Das Verfahren konnte wesentlich dadurch verbessert werden, daß die Reaktion nicht bei 0°, sondern unter Kühlung mit Eis-Kochsalz-Mischung vorgenommen wurde. Nachdem die theoretisch notwendige Menge Chlor in die 1-prozentige Lösung von Anthracen in Schwefelkohlenstoff eingeleitet war, wurde das gebildete Dichlordihydroanthracen abgesaugt und durch Schmelzen im Chlorcalciumbad in 9-Chloranthracen übergeführt. Die Hauptmenge des 9-Chloranthracens wurde jedoch aus dem Filtrat durch Abdampfen des Schwefelkohlenstoffs und Umkristallisieren des Rückstandes aus Alkohol gewonnen.
Insgesamt erhielt man so 75% d. Th. 9-Chloranthracen vom Schmelzpunkt 102—103°.
5 g des 9-Chloranthracens wurden bei 0,3 mm destilliert:
1. 192—198°, 4,5 g, gelbe, feste Masse, Smp. 101—103°
2. Rückstand, ca. 0,5 g.

rieben, und das gebildete gelbe Pulver durch Absaugen von der braunen ätherischen Lösung getrennt (a).

Das gelbe Pulver sinterte ab 165° und schmolz bei 170°; Menge: 40,8 g (= 66% d. Th.).

1 g davon wurde bei 0,3 mm destilliert:

1. 200—205°, 0.5 g, gelbe, feste Masse, Smp.: Sintern ab 165°, Schmelzen bei 167—169°
2. verharzter Rückstand ca. 0,4 g.

Das destillierte Produkt zeigte nach dem Umkristallisieren aus Aceton den Schmelzpunkt 170—171° (gelbe Nadeln); derselbe änderte sich nicht bei nochmaligem Umkristallisieren aus Aceton.

Das Produkt ist sehr schwer löslich in Petroläther, Äther und Alkohol, schwer löslich in Aceton, mittelschwer löslich in Benzol und ziemlich leicht löslich in Dioxan.

Analyse: 84,0 mg Subst., 93,1 mg AgCl

$C_{15}H_{10}Cl_2$: ber.: Cl = 27,17%

gef.: Cl = 27,42%

Es ist also 9-Chlor-10-chlormethyl-anthracen (VII) entstanden.

Es wurde nun versucht, auch eine größere Menge (10 g) des Produktes zu destillieren. Es zeigte sich jedoch, daß dies nicht möglich ist, denn bei 0,4 mm gingen unter dauernder Zersetzung um 200° nur einige Tropfen eines bald erstarrenden, gelben Öls über (Smp.: Sintern ab 150°, Schmelzen 152—162°). Im Kolben blieb der allergrößte Teil der Substanz als zersetzte, braune Masse zurück.

Das 9-Chlor-10-chlormethyl-anthracen läßt sich also nur in ganz kleinen Mengen im Hochvakuum destillieren.

Es wurde versucht, das Rohprodukt (Sintern ab 165°, Schmelzen bei 170°) ohne vorherige Destillation durch Umkristallisieren aus Benzol zu reinigen. Dabei ergab sich die interessante Tatsache, daß der Schmelzpunkt des Produktes bei jedesmaligem Umkristallisieren aus Benzol um etwa 15° anstieg, sodaß nach 6 maligem Umkristallisieren ein Produkt erhalten wurde, das bei 250° Dunkelfärbung zeigte und sich um 255° zersetzte (gelbe Nadeln). Durch nochmaliges Umkristallisieren aus Benzol konnte keine weitere Veränderung erzielt werden. Aus 3 g des Rohproduktes erhielt man so 0,06 g des Produktes vom Zersetzungspunkt 255°.

Die Vermutung lag nahe, daß bei dem wiederholten Umkristallisieren vielleicht eine Vereinigung von 2 Molekülen Chlormethylverbindung unter Abspaltung von 2 Molekülen HCl erfolgt sei. Dies kann aber, wie die Analysen zeigen, höchstens zu einem

ganz geringen Teil eingetreten sein. (In einem späteren Versuch wurde diese Vereinigung durch Kochen der Chlormethylverbindung mit Pyridin herbeigeführt: Seite 53).

Analysen:

23,5 mg Subst., 60,4 mg CO_2, 9,3 mg H_2O
27,6 mg Subst., 27,7 mg AgCl

$C_{15}H_{10}Cl_2$: ber.: C=68,97%, H=3,86%, Cl=27,17%
$(C_{15}H_9Cl)_2$: ber.: C=80,17%, H=4,04%, Cl=15,79%
gef.: C=70,10%, H=4,43%, Cl=24,83%

Das braune ätherische Filtrat von (a) wurde mit Wasser, verd. Sodalösung, Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterblieben 16,3 g eines braunen Pulvers, das ab 110° sinterte und bei 125—135° schmolz.

Es wurde versucht, das braune Pulver durch Umkristallisieren aus Aceton unter Zusatz von Wasser zu reinigen, aber auch hier zeigte sich wie bei dem gelben Pulver (Sintern ab 165°, Schmelzen bei 170°), daß der Schmelzpunkt bei jedesmaligem Umkristallisieren anstieg, sodaß nach 5 maligem Umkristallisieren der sich nicht mehr verändernde Schmelzpunkt 212—214° (dunkelgelbe Nadeln) erreicht war.

(Durch die Umsetzung mit Diäthylamin wird gezeigt werden, daß das braune Pulver zum großen Teil aus der Chlormethylverbindung VII besteht, wodurch auch die Übereinstimmung in dem Steigen der Schmelzpunkte erklärlich ist.)

Umsetzung von 9-Chlor-10-chlormethyl-anthracen (VII) mit Diäthylamin.

10 g des gelben Pulvers (Sintern ab 165°, Schmelzen bei 170°) wurden mit 25 g Diäthylamin 5 Stunden unter Rückfluß auf dem Wasserbade erwärmt. Es trat keine Lösung ein; das feste Produkt wurde allmählich dunkelgelb und klebrig. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser verdünnt und mit verd. Salzsäure angesäuert, wobei nur wenig in Lösung ging. Deshalb wurde die saure Flüssigkeit bis zum Sieden erhitzt und heiß filtriert (der Filterrückstand bestand nur aus wenig Verunreinigung). Das Filtrat schied beim Erkalten das Chlorhydrat als hellen Niederschlag zum großen Teil wieder ab. Die salzsaure Lösung wurde nun mitsamt dem abgeschiedenen Chlorhydrat mit Natronlauge alkalisch gemacht, ausgeäthert, und die Ätherlösung mit Kaliumhydroxyd getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinter-

blieben 10 g einer gelben, festen Masse vom Schmelzpunkt 76—78°. Die Destillation bei 0,5 mm ergab:

1. 190—200° (Hauptmenge 190—195°), 8,4 g = 74% d. Th., gelbe, feste Masse, Smp. 77—79°
2. Rückstand, ca. 1 g.

Eine Probe des destillierten Produktes wurde aus Alkohol umkristallisiert und schmolz dann bei 79—81° (gelbe Blättchen). Das 9-Chlor-10-diäthylaminomethyl-anthracen (VIII) ist mittelschwer löslich in Alkohol und leicht löslich in Petroläther, Äther, Benzol und Aceton.

Analyse: 25,2 mg Subst., 1,04 ccm N_2 (20°, 752 mm)
$C_{19}H_{20}ClN$: ber.: N = 4,71%
gef.: N = 4,76%

Pikrat:
Beim Versetzen der ätherischen Lösung des Amins mit ätherischer Pikrinsäure fiel das Pikrat aus, das nach dem Umkristallisieren aus Alkohol den Schmelzpunkt 224—225° zeigte.

Chlorhydrat:
Die Base wurde mit verd. Salzsäure versetzt und bis zur Lösung erhitzt. Beim Erkalten fiel das Chlorhydrat aus, das nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bei 245—246° schmolz (fast farblose Nädelchen).

Analyse: 32,9 mg Subst., 27,9 mg AgCl
$C_{19}H_{20}ClN \cdot HCl$: ber.: Cl = 21,23%
gef.: Cl = 20,98%

Umsetzung des braunen Pulvers mit Diäthylamin.

3 g des braunen Pulvers (Sintern ab 110°, Schmelzen bei 125—135°) wurden mit 7 g Diäthylamin 5 Stunden unter Rückfluß auf dem Wasserbade erwärmt. Es trat keine Lösung ein; das feste Produkt wurde allmählich klebrig. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser verdünnt, mit verd. Salzsäure angesäuert und von wenig klebrigem Rückstand heiß filtriert. Das rotbraune salzsaure Filtrat wurde mit Natronlauge alkalisch gemacht, ausgeäthert, und die Ätherlösung mit Kaliumhydroxyd getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurden 1,9 g einer halbfesten, braunen Masse erhalten.

Die Destillation bei 0,4 mm ergab:

1. 190—200° (Hauptmenge 190—195°), 1,0 g, dunkelgelbe, feste Masse, Smp.: Sintern ab 66°, Schmelzen bei 69—72°
2. Rückstand, ca. 0,7 g.

Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol zeigte das destillierte Produkt den Schmelzpunkt 77—79°.

Analyse: 25,9 mg Subst., 1,10 ccm N_2 (19°, 752 mm)
$C_{19}H_{20}ClN$: ber.: N = 4,71%
gef.: N = 4,91%

Der Mischschmelzpunkt mit 9-Chlor-10-diäthylaminomethylanthracen (Smp. 79—81°) ergab 78—80°.

Pikrat und Chlorhydrat zeigten die gleichen Schmelzpunkte wie die entsprechenden Derivate des 9-Chlor-10-diäthylaminomethylanthracens und ergaben mit denselben keine Schmelzpunktserniedrigungen.

Das hier gewonnene Amin ist also identisch mit dem Amin aus der reinen Chlormethylverbindung.

Berechnung der Gesamt-Ausbeute an 9-Chlor-10-chlormethylanthracen bei der Chlormethylierung des 9-Chloranthracens.

1. Gelbes Pulver vom Smp.: Sintern ab 165°, Schmelzen bei 170° (Seite 43)	:	40,8 g
2. Aus 16,3 g des braunen Pulvers (Seite 44) ca. 5,4 g 9-Chlor-10-diäthylaminomethylanthracen (Seite 45) erhalten, entsprechend ca. 4,7 g 9-Chlor-10-chlormethyl-anthracen	:	4,7 g
	zusammen	45,5 g
		= 74% d. Th.

Bromcyanspaltung von 9-Chlor-10-diäthylaminomethylanthracen (VIII).

2 g 9-Chlor-10-diäthylaminomethyl-anthracen vom Smp. 77—79° wurden in 3 ccm Chloroform gelöst und mit 0,9 g Bromcyan (1,3 Mol) versetzt. Das Bromcyan löste sich zunächst ohne Erwärmung auf. Nach ca. 2 Minuten trat jedoch plötzliche Selbsterwärmung unter Festwerden der ganzen Masse ein. Nach $^1/_2$-stündigem Stehen in der Kälte wurde noch 1 Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Dann wurde die gelbe, feste Masse, bei der sich noch etwas Chloroform befand, mit wenig Äther verrieben und abgesaugt.

Der Niederschlag bestand aus gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 180—182°; Menge: 1,8 g.

Eine Probe davon wurde aus Benzol umkristallisiert und ergab dann den Schmelzpunkt 181—182° (gelbe Nadeln).

Die Substanz ist schwer löslich in Petroläther, Äther und Alkohol, mittelschwer löslich in Benzol und ziemlich leicht löslich in Aceton und Dioxan.

Analyse: 55,3 mg Subst., 60,6 mg Halogensilber
ber. für $C_{15}H_{10}ClBr$: Cl = 11,61%, Br = 26,16%
55,3 mg Subst. müssen ergeben:

$$\frac{55{,}3 \cdot 11{,}61 \cdot [AgCl]}{100 \cdot [Cl]} = 26{,}0 \text{ mg AgCl}$$

$$\frac{55{,}3 \cdot 26{,}16 \cdot [AgBr]}{100 \cdot [Br]} = 34{,}0 \text{ mg AgBr}$$

60,0 mg Halogensilber

Das Produkt ist also 9-Chlor-10-brommethyl-anthracen (IX).

Das ätherische Filtrat wurde mit verd. Schwefelsäure und dann mit Wasser gewaschen (das schwefelsaure Waschwasser gab beim Versetzen mit Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion nur eine Trübung), mit Natriumsulfat getrocknet und hinterließ nach dem Abdestillieren des Äthers eine nach Diäthylcyanamid riechende gelbe, feste Masse: Menge 0,2 g; Smp.: Sintern ab 165°, Schmelzen bei 172—173°. Durch Umkristallisieren aus Benzol stieg der Schmelzpunkt auf 179—181°.

Gesamt-Ausbeute an 9-Chlor-10-brommethyl-anthracen:
1.8 g + 0,2 g = 2,0 g = 98% d. Th.

Reduktion von 9-Chlor-10-diäthylaminomethyl-anthracen (VIII) mit Natrium und Alkohol.

2 g 9-Chlor-10-diäthylaminomethyl-anthracen vom Smp. 77—79° wurden unter Erwärmen in 14 ccm absolutem Alkohol gelöst und in der üblichen Weise durch Zugabe von 1,4 g Natrium reduziert. Nach dem Ansäuern mit Salzsäure wurde der Alkohol mit Wasserdampf abgetrieben, und der Rückstand mit Natronlauge alkalisch gemacht und ausgeäthert. Die Ätherlösung wurde mit Kaliumhydroxyd getrocknet und hinterließ nach dem Abdestillieren des Äthers 1,8 g eines rötlich-gelben Öls.

Die Destillation bei 0,5 mm ergab:

1. 154—160°, 1,2 g = 67% d. Th., gelbes Öl, halogenfrei
2. Rückstand, ca. 0,3 g.

Das gelbe Öl wird nach 2—3 Tagen etwas trüb.

Das gelbe Öl wurde nochmals bei 0,5 mm destilliert:

1. 152—160° (Hauptmenge 152—156°), 0,9 g, hellgelbes Öl
2. Rückstand, ca. 0,2 g.

Das 2 mal destillierte hellgelbe Öl zeigte folgendes Analysenergebnis:

31,9 mg Subst., 100,3 mg CO_2, 24,7 mg H_2O
20,6 mg Subst., 0,95 ccm N_2 (22°, 760 mm)
$C_{19}H_{21}N$: ber.: C=86,64%, H=8,04%, N=5,32%
$C_{19}H_{23}N$: ber.: C=85,98%, H=8,74%, N=5,28%
gef.: C=85,75%, H=8,66%, N=5,34%

Die Analyse deutet darauf hin, daß 9-Diäthylaminomethyl-9,10-dihydro-anthracen (XI) entstanden ist.

Dies beweist auch das Ergebnis der diesem Versuch folgenden Umsetzung mit Bromcyan, bei der nicht das erwünschte 9-Brommethyl-anthracen (III), sondern ein halogenfreies Produkt entstand.

Pikrat:
Beim Versetzen der ätherischen Lösung des Amins mit ätherischer Pikrinsäure fiel das Pikrat aus, das nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bei 171—172° schmolz.

Chlorhydrat:
Die ätherische Lösung des Amins wurde mit ätherischer Salzsäure versetzt, und das gebildete Chlorhydrat aus Alkohol umkristallisiert: Schmelzpunkt 215—216°.

Jodmethylat:
Zur Base wurde in der Kälte Jodmethyl gegeben. Das Jodmethylat schied sich im Laufe einiger Stunden ab. Es wurde aus Alkohol umkristallisiert und bildete dann ein fast farbloses Produkt vom Schmelzpunkt 229—230°.
(Darstellung einer größeren Menge 9-Diäthylaminomethyl-9,10-dihydro-anthracen: Seite 71).

Umsetzung von 9-Diäthylaminomethyl-9,10-dihydro-anthracen (XI) mit Bromcyan.

1,5 g des öligen 9-Diäthylaminomethyl-9,10-dihydro-anthracens wurden mit 0,8 g Bromcyan (1,3 Mol) versetzt. Das Bromcyan löste sich unter Selbsterwärmung der Masse. Nach 1-stündigem Stehen in der Kälte wurde die ölige Masse noch 2 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt und dann mit viel Äther versetzt, wobei bis auf einen kleinen Rest alles in Lösung ging. Der Ätherauszug mitsamt dem geringen ungelösten Rest wurde mit verd. Schwefelsäure und dann mit Wasser gewaschen, wobei der ätherische Auszug unter Bildung einer ganz geringen schmierigen Abscheidung klar wurde. (Das schwefelsaure Waschwasser gab beim Versetzen mit Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion nur eine geringe Ausfällung.) Die Ätherlösung wurde mit Natriumsulfat getrocknet und hinterließ nach dem Abdestillieren des Äthers 1 g

eines hellbraunen Öls, das alsbald zu einer halbfesten, gelben Masse erstarrte.
Die Destillation bei 0,3 mm ergab:

1. 190 –195°, 0,6 g = 40% d. Th., gelbe, feste Masse, Smp.: Sintern ab 85°, Schmelzen 90—95°
2. Rückstand, ca. 0,2 g.

Die destillierte Substanz bildete nach dem Umkristallisieren aus Alkohol unter Zusatz von Wasser ein farbloses, kristallines Pulver vom Schmelzpunkt 100—101° (halogenfrei).

Die Substanz ist sehr schwer löslich in Petroläther, schwer löslich in Äther, mittelschwer löslich in Alkohol und leicht löslich in Benzol und Aceton.
Analysen:

3,980 mg Subst., 12,09 mg CO_2, 2,42 mg H_2O
20,9 mg Subst., 1,96 ccm N_2 (19°, 745 mm)
$C_{18}H_{18}N_2$: ber.: C=82,39%, H=6,92%, N=10,69%
$C_{18}H_{16}N_2$: ber.: C=83,03%, H=6,20%, N=10,77%
gef.: C=82,85%, H=6,80%, N=10,75%

Das Analysenergebnis deutet darauf hin, daß bei der Bromcyanreaktion in dem 9-Diäthylaminomethyl-9,10-dihydro-anthracen unter gleichzeitiger Bildung von Äthylbromid eine C_2H_5-Gruppe durch CN ersetzt wurde (XII).

Versuche zur Dehydrierung des 9-Diäthylaminomethyl-9,10-dihydro-anthracens (XI).

1. Versuch, thermisch:

1 g 9-Diäthylaminomethyl-9,10-dihydro-anthracen wurde im Vakuum über auf ganz dunkle Rotglut erhitzten Bimsstein geleitet, der sich in einem ca. 30 cm langen Verbrennungsrohr befand. Am Ende des Verbrennungsrohres entstanden zunächst weiße Nebel, dann setzte sich eine gelbe Masse ab. Die feste, etwas ölige Substanz (nach dem Abpressen auf Ton: 0,35 g) wurde mit verd. Salzsäure verrieben, und der salzsaure Auszug abgegossen.

Er ergab beim Versetzen mit Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion keine Trübung.

Die feste Substanz wurde auf Ton getrocknet und ergab nach dem Umkristallisieren aus Alkohol schwach gelbliche Blättchen vom Schmelzpunkt 213—214°.

Die Vermutung, daß die Substanz Anthracen sei, wurde bestätigt, denn die Mischprobe mit Anthracen vom Smp. 212—214° ergab 213—214°.
Ausbeute an Anthracen: 0,35 g = 52% d. Th.

2. Versuch, mit Bleitetraacetat:

2 g 9-Diäthylaminomethyl-9,10-dihydro-anthracen wurden in Eisessig gelöst und mit 2,8 g frisch gefälltem Bleidioxyd versetzt. Nach 2 Stunden war alles Bleidioxyd gelöst. Nach 2-tägigem Stehen schied die dunkelgelbe Lösung allmählich einen hellgelben, kristallinen Niederschlag ab. Nach ca. 8 Tagen wurde der Niederschlag abgesaugt (a).

Der hellgelbe, aus feinen Nadeln bestehende, stickstofffreie Niederschlag schmolz bei 266—268°; Menge: 0,11 g. Nach dem Umkristallisieren aus Benzol stieg der Schmelzpunkt auf 277—278°. Es lag die Vermutung nahe, daß sich Anthrachinon gebildet hätte. Dies bestätigten sowohl Analyse und Molekulargewichtsbestimmung als auch die Tatsache, daß die Substanz beim Kochen mit Zinkstaub und Natronlauge Rotfärbung ergab.

Analyse: 21,7 mg Subst., 64,5 mg CO_2, 7,8 mg H_2O
$C_{14}H_8O_2$: ber.: C = 80,75%, H = 3,88%
gef.: C = 81,06%, H = 4,02%

Molekulargewichtsbestimmung nach Rast:
3,5 mg Subst., 57,4 mg Campher, $\triangle = 11{,}7°$
$C_{14}H_8O_2$: ber.: 208,1
gef.: 208,5

Das essigsaure Filtrat von (a) wurde mit viel Wasser versetzt, wobei eine zunächst klebrige, bald fest werdende Abscheidung entstand, die auch bei Zusatz von verd. Salzsäure nicht in Lösung ging.

Sie wurde abgesaugt (b) und bildete nach dem Trocknen auf Ton ein dunkelgelbes Pulver (Menge: 1,4 g). Dasselbe wurde mit Benzol ausgekocht, die Benzollösung von einem ungelösten farblosen Rückstand (0,6 g, Bleichlorid) heiß filtriert, und das Filtrat eingedampft: Rückstand 0,6 g, Smp. 265—272° (Anthrachinon).

Das wäßrig-salzsaure Filtrat von (b) wurde mit Natronlauge alkalisch gemacht, ausgeäthert, und die Ätherlösung mit Kaliumhydroxyd getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterblieb 1 g eines orangefarbenen Öls, in dem ein fester, gelber Niederschlag suspendiert war. Der Niederschlag wurde abgesaugt: 0,1 g, Smp. 265—273° (Anthrachinon); das Filtrat bildete 0,8 g eines orangefarbenen Öls.

Das aus diesem Öl in ätherischer Lösung dargestellte und aus Alkohol umkristallisierte Pikrat schmolz bei 170—171° und zeigte mit dem Pikrat des Ausgangsproduktes keine Schmelzpunktserniedrigung.

Berechnung der Ausbeuten:

Anthrachinon, 0,81 g	= 52%	d. Th.
Ausgangsbase, 0,8 g	= 40%	„ „
zusammen	92%	d. Th.

3. Versuch, mit salpetriger Säure:

1 g 9-Diäthylaminomethyl-9,10-dihydro-anthracen wurde in ca. 10 ccm 2n-Salzsäure gelöst, und die Lösung von 0,52 g Natriumnitrit in wenig Wasser zugegeben. Es schied sich unter geringer Entwicklung von Stickoxyden etwas gelbes Öl ab. Nach $^1/_4$-stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade, wobei sich unter Braunwerden der ganzen Masse ein brauner, klebriger Niederschlag bildete, wurde mit kaltem Wasser verdünnt, der braune, klebrige Niederschlag mit der wäßrigen Flüssigkeit verrieben, und dieselbe abgegossen.

Der klebrige Rückstand wurde mit wenig Alkohol erwärmt, wobei er fest wurde. Nach Kühlung in Eis wurde der rotbraune Niederschlag abgesaugt; Smp.: Sintern ab 170°, Schmelzen 175—180°; Menge 0,2 g. (Das alkoholische Filtrat hinterließ nach dem Abdampfen des Alkohols noch 0,2 g einer braunen, klebrigen Masse.) Das feste Produkt wurde aus Alkohol unter Zusatz von Wasser umkristallisiert und bildete dann ein halogenfreies, rotbraunes Pulver, das ab 190° sinterte und bei 195—200° schmolz. Bei nochmaligem Umkristallisieren aus Alkohol unter Zusatz von Wasser blieb der Schmelzpunkt derselbe.

Analyse: 26,7 mg Subst., 0,69 ccm N_2 (19°, 752 mm)

gef.: N = 2,99%

Der geringe Stickstoffgehalt deutet auf ein Zersetzungsprodukt hin.

Die abgegossene wäßrig-saure Flüssigkeit wurde mit Natronlauge alkalisch gemacht, ausgeäthert, und die Ätherlösung mit Kaliumhydroxyd getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterblieben 0,4 g eines braunen Öls.

Das daraus in ätherischer Lösung dargestellte und aus Alkohol umkristallisierte Pikrat schmolz bei 168—170°. Die Mischprobe mit dem Pikrat des Ausgangsproduktes vom Smp. 170—171° ergab 169—171°.

Die Ausgangsbase konnte also zu 40% d. Th. zurückgewonnen werden.

4. Versuch, mit Eisenchlorid:

0,5 g 9-Diäthylaminomethyl-9,10-dihydro-anthracen wurden in ca. 2 ccm 2n-Salzsäure gelöst und mit der Lösung von 1,5 g Eisenchlorid in wenig Wasser versetzt. Es trat eine helle Ausfällung ein

(wahrscheinlich ein Anlagerungsprodukt). Bei $^1/_4$-stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade bildete sich ein gelbes Öl, das beim Verdünnen mit Wasser in Lösung ging. Die saure Lösung wurde mit Natronlauge alkalisch gemacht und ausgeäthert. Die Ätherlösung hinterließ nach dem Trocknen mit Kaliumhydroxyd und Abdestillieren des Äthers 0,5 g eines gelben Öls.
Das daraus in ätherischer Lösung dargestellte und aus Alkohol umkristallisierte Pikrat schmolz bei 170—171° und zeigte mit dem Pikrat des Ausgangsproduktes keine Schmelzpunktserniedrigung.
Zurückgewonnene Ausgangsbase: 100% d. Th.

5. Versuch, mit Wasserstoffsuperoxyd:

0,5 g 9-Diäthylaminomethyl-9,10-dihydro-anthracen wurden in verd. Schwefelsäure gelöst und mit 3,5 g 3-prozentigem Wasserstoffsuperoxyd versetzt. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade war keine Veränderung zu bemerken. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser verdünnt, mit Natronlauge alkalisch gemacht, ausgeäthert, und die Ätherlösung mit Kaliumhydroxyd getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurden 0,5 g eines gelben Öls erhalten.

Das daraus in ätherischer Lösung dargestellte und aus Alkohol umkristallisierte Pikrat ergab den Schmelzpunkt 170—171° und zeigte mit dem Pikrat des Ausgangsproduktes keine Schmelzpunktserniedrigung.
Zurückgewonnene Ausgangsbase: 100% d. Th.

6. Versuch, mit Chinon[20]):

3 g 9-Diäthylaminomethyl-9,10-dihydro-anthracen wurden mit 2,5 g Chinon und 30 ccm Xylol 2 Stunden lang unter Rückfluß gekocht. Die Lösung wurde bald dunkel; nach $^1/_4$ Stunde begann die Abscheidung einer festen, schwarzen Masse (Chinhydron). Nach dem Erkalten wurde der schwarze Niederschlag abgesaugt.

Er wurde mit verd. Salzsäure ausgezogen; der salzsaure Auszug blieb jedoch beim Versetzen mit Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion klar.

Die von dem schwarzen Niederschlag getrennte Xylollösung wurde mit verd. Salzsäure ausgezogen, die rötliche salzsaure Lösung mit Natronlauge alkalisch gemacht, ausgeäthert, und die Ätherlösung mit Kaliumhydroxyd getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterblieben 1,3 g eines braunen Öls.

---

[20]) vergl. Hugel und Lerer, Bull. Soc. Chim. de France [4] 53, 1497 (1933):
Dehydrierung von 9,10-Dihydro-9,10-dialkyl-anthracenen mit Chinon.

Die Destillation bei 0,3 mm ergab:

1. 145—150°, 0,7 g, hellorange-farbenes Öl
2. Rückstand, ca. 0,4 g.

Das hellorange-farbene Öl wurde nochmals bei 0,3 mm destilliert:

1. 145—150°, 0,5 g, dunkelgelbes Öl
2. Rückstand, ca. 0,1 g.

Das aus dem dunkelgelben Öl in ätherischer Lösung dargestellte und aus Alkohol umkristallisierte Pikrat schmolz bei 170—171° und zeigte mit dem Pikrat des Ausgangsproduktes keine Schmelzpunktserniedrigung.

Zurückgewonnene Ausgangsbase: 1,3 g = 43% d. Th.

Umsetzung von 9-Chlor-10-chlormethyl-anthracen (VII) mit Pyridin.

3 g 9-Chlor-10-chlormethyl-anthracen (Sintern ab 165°, Schmelzen bei 170°) wurden mit 10 g Pyridin $^1/_2$ Stunde unter Rückfluß erhitzt. Dabei trat teilweise Lösung der Substanz ein. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsgemisch mit Wasser verdünnt, und der ungelöste gelbe Niederschlag abgesaugt.

Der gelbe, feste Niederschlag färbte sich um 200° dunkel, sinterte ab 270° und schmolz bei 290—300°; Menge: 0,3 g. Er wurde aus Benzol umkristallisiert und schmolz dann unter Dunkelfärbung bei 345—346°; Menge: 0,09 g (gelbe Nadeln). (Die Mutterlauge hinterließ nach dem Abdestillieren des Benzols noch 0,15 g einer hellbraunen, festen Masse, die bei 195—210° unter Dunkelfärbung schmolz.)

Die Substanz ist fast unlöslich in Petroläther, Äther, Alkohol und Aceton und schwer löslich in Benzol und Dioxan.

Die Vermutung, daß hier eine Vereinigung von 2 Molekülen Chlormethylverbindung unter Abspaltung von 2 Molekülen HCl und Bildung einer mittleren Doppelbindung erfolgt sei (LIX), wurde durch die Analysen bestätigt. Eine Molekulargewichtsbestimmung nach Rast war infolge der Unlöslichkeit der Substanz in Campher nicht möglich.

Analysen:

19,4 mg Subst., 56,7 mg CO_2, 6,6 mg H_2O
42,4 mg Subst., 27,4 mg AgCl
$(C_{15}H_9Cl)_2$: ber.: C=80,17%, H=4,04%, Cl=15,79%
gef.: C=79,71%, H=3,81%, Cl=15,99%

Das hellbraune, klare wäßrige Filtrat wurde eingedampft und hinterließ 3,5 g einer dunkelgelben, festen Masse, welche ab 140° sinterte und sich bei 218° zersetzte.

Eine Probe davon wurde 3 mal aus Alkohol-Äther umgefällt und zeigte dann den konstanten Schmelzpunkt 218—220° (gelbe Nadeln).

Die Substanz ist schwer löslich in Äther, Petroläther, Benzol und Aceton, ziemlich leicht löslich in Wasser und leicht löslich in Alkohol.

Die Analyse beweist, daß hier die aus dem Chlormethylprodukt mit Pyridin gebildete quartäre Verbindung LX vorliegt.

Analyse: 25,6 mg Subst., 0,95 ccm N_2 (24°, 755 mm)
$C_{20}H_{15}Cl_2N$: ber.: N = 4,12%
gef.: N = 4,24%

Ausbeuten:

$(C_{15}H_9Cl)_2$	, 0,09 g	=	3,5% d. Th.
quartäre Verbindung,	3,5 g	=	90 % „ „
	zusammen		93,5% d. Th.

Umsetzung von 9,10-Dichlormethyl-anthracen (I) mit Pyridin.

Eine kleine Menge 9,10-Dichlormethyl-anthracen[21]) (gelbes Pulver; bei 360° nicht geschmolzen) wurde mit überschüssigem Pyridin einige Minuten zum Sieden erhitzt. Beim Erwärmen trat zunächst Lösung ein; sofort darauf fiel aber ein gelber Niederschlag aus. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser verdünnt, wobei alles in Lösung ging. Da auch nach 1-tägigem Stehen kein Niederschlag entstanden war, wurde eingedampft, und der gelbe, feste Rückstand 2 mal aus Alkohol-Äther umgefällt. Das gelbe Pulver war bei 360° nicht geschmolzen (halogenhaltig).

Es ist schwer löslich in Äther, Petroläther, Benzol und Aceton, ziemlich leicht löslich in Alkohol und leicht löslich in Wasser.

Die Analyse beweist, daß ein diquartäres Salz entstanden ist.

Analyse: 26,2 mg Subst., 1,53 ccm N_2 (23°, 749 mm)
$C_{26}H_{22}Cl_2N_2$: ber.: N = 6,47%
gef.: N = 6,64%

B. **Umsetzung von 9-Chloranthracen mit Formaldehyd und Bromwasserstoff.**

5 g 9-Chloranthracen wurden unter Erwärmen in 25 g Dioxan gelöst und mit 18,6 g Formalin (10 Mol CH_2O) und 50 g 38-prozentiger Bromwasserstoffsäure (10 Mol HBr) versetzt. In die trübe

[21]) v. Braun und Hofmann, unveröffentlicht:
dargestellt durch Chlormethylierung von Anthracen.

Mischung wurde auf dem Wasserbade unter Rückfluß und Turbinieren 6 Stunden Bromwasserstoff eingeleitet. Das Gemisch färbte sich im Laufe der Reaktion immer dunkler. Nach ca. $^1/_2$ Stunde bildete sich eine braune, bröckliche Abscheidung, die allmählich in ein dunkelbraunes Öl überging. Nach Beendigung der Reaktion wurde mit Wasser verdünnt, die wäßrige Flüssigkeit abgegossen, und der dunkelbraune, ölige Rückstand im Vakuumexsikkator weitgehend von dem noch anhaftenden Wasser befreit: 50 g. Durch Verreiben mit viel Äther bildete sich ein grünlicher Niederschlag, welcher abgesaugt wurde (a).

Nach dem Trocknen auf Ton erhielt man so 5,2 g eines grünlichen Pulvers, das bei 225° Dunkelfärbung zeigte, bei 360° aber nicht geschmolzen war.
0.5 g davon wurden aus Benzol umkristallisiert, dabei von einem ungelösten grünschwarzen Rückstand (0,03 g; bei 360° nicht geschmolzen) heiß filtriert: Die Substanz zeigte Dunkelfärbung um 250° und war bei 360° nicht geschmolzen (gelbe Nadeln).

Das Produkt ist fast unlöslich in Petroläther, Äther, Alkohol und Aceton und schwer löslich in Benzol und Dioxan.

Sowohl die Analyse als auch die Übereinstimmung in der Unschmelzbarkeit mit 9,10-Dibrommethyl-anthracen (IV) beweisen, daß hier 9,10-Dibrommethyl-anthracen entstanden ist. (Vergl. auch die Übereinstimmung in den Umsetzungsprodukten mit Diäthylamin, Seite 56.)

Analyse: 33,7 mg Subst., 35,1 mg AgBr

$C_{16}H_{12}Br_2$: ber.: Br = 43,92%
gef.: Br = 44,32%

Rohausbeute an 9,10-Dibrommethyl-anthracen:
5.2 g — 0.3 g (ungelöster grünschwarzer Rückstand) = 4,9 g = 57% d. Th.

Das dunkelbraune ätherische Filtrat von (a) wurde mehrmals mit Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterblieben 42 g eines dunkelbraunen Öls.

Umsetzung des Produktes der Brommethylierung von 9-Chloranthracen mit Diäthylamin.

1.5 g des grünlichen Pulvers (Dunkelfärbung bei 225°, bei 360° nicht geschmolzen) wurden mit 3 g Diäthylamin 5 Stunden auf dem Wasserbade unter Rückfluß erwärmt. Es trat keine Lösung ein; das feste Produkt wurde allmählich schwarzbraun und klebrig. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser verdünnt, mit

verd. Salzsäure angesäuert und von wenig ungelöstem, schwarzem Rückstand filtriert. Das rotbraune Filtrat wurde mit Natronlauge alkalisch gemacht, ausgeäthert, und die Ätherlösung mit Kaliumhydroxyd getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterblieben 1,5 g einer hellbraunen, festen, etwas klebrigen Masse.

Die Destillation bei 0,5 mm ergab:

1. 180—185°, 1,1 g = 77% d. Th., gelbes Öl, das durch Reiben zu einer gelben, festen Masse erstarrt, Smp.: Sintern ab 105°, Schmelzen bei 120—121°
2. Rückstand, ca. 0,2 g.

Nach 2 maligem Umkristallisieren aus Benzol unter Zusatz von Alkohol schmolz das destillierte Produkt bei 128—130° (hellgelbes, kristallines Pulver).

Es ist mittelschwer löslich in Alkohol, Petroläther und Aceton und leicht löslich in Äther und Benzol.

Das halogenfreie Produkt zeigte folgendes Analysenergebnis:

25,6 mg Subst., 1,84 ccm N_2 (24°, 761 mm)
$C_{24}H_{32}N_2$: ber.: N = 8,04%
gef.: N = 8,27%

Die Mischprobe des Amins mit der aus 9.10-Dichlormethylanthracen durch Umsetzung mit Diäthylamin erhaltenen Base vom Smp. 128—130° [22]) ergab keine Schmelzpunktserniedrigung.

Pikrat:

Beim Versetzen der ätherischen Lösung des Amins mit ätherischer Pikrinsäure fiel das Pikrat aus, das nach dem Umkristallisieren aus Aceton unter Zusatz von Wasser den Zersetzungspunkt 232—233° zeigte.

Die Mischprobe mit dem Pikrat der Base aus 9.10-Dichlormethyl-anthracen, das den gleichen Zersetzungspunkt zeigte, ergab: Zersetzung bei 232—233°.

Aufarbeitung des dunkelbraunen Oels durch Umsetzung mit Diäthylamin.

Von 21 g des dunkelbraunen Öls wurden die im Hochvakuum flüchtigen Anteile abdestilliert. Die Erhitzung des Kolbens erfolgte im Ölbad, wobei bei 0.5 mm Druck zwischen 70—120° Ölbadtemperatur 9 g eines fast farblosen, dünnflüssigen Öls übergingen (Äthylenbromid und bromierte Polyoxymethylene). Der Rückstand, bestehend aus 3,4 g eines braunen, dickflüssigen Öls, wurde mit 7 g Diäthylamin 5 Stunden auf dem Wasserbade

[22]) v. Braun und Hofmann, unveröffentlicht.

unter Rückfluß erwärmt. Nach dem Erkalten wurde die dunkelbraune, klebrige Masse mit Wasser verdünnt, mit verd. Salzsäure angesäuert und von einem ungelösten braunen Rückstand (0,7 g) heiß filtriert. Das dunkelbraune Filtrat wurde mit Natronlauge alkalisch gemacht, ausgeäthert, und die Ätherlösung mit Kaliumhydroxyd getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterblieben 2 g eines braunen Öls.

Die Destillation bei 0,4 mm ergab :

1. 80—110°, ca. 0,9 g, fast farblose Flüssigkeit ;
   160—180°, ca. 0,3 g, rötliches Öl
2. verharzter Rückstand, ca. 0,5 g.

Die nochmalige Destillation von 1. bei 0,4 mm ergab:

1. 80—110°, 0,8 g, fast farblose Flüssigkeit
2. 110—160°, wenige Tropfen
3. 160—180°, 0,2 g, rötliches Öl (halogenhaltig)
4. Rückstand, ca. 0,1 g.

Fraktion 1 besteht wahrscheinlich aus den Umsetzungsprodukten der nicht vollständig entfernten bromierten Polyoxymethylene mit Diäthylamin.

Eine Probe von Fraktion 3 wurde mit wenig Alkohol verrieben; die offenbar unreine Base wurde jedoch nicht fest.

Die Analysen von Fraktion 3 ergaben:

27,1 mg Subst., 1,55 ccm N_2 (24°, 754 mm)
56,4 mg Subst., 25,3 mg AgCl
$C_{19}H_{20}NCl$: ber.: N = 4,71%, Cl = 11,91%
$C_{24}H_{32}N_2$: ber.: N = 8,04%, —
gef.: N = 6,52%, Cl = 11,10%

Pikrat von Fraktion 3:

Beim Versetzen der ätherischen Lösung des Amins mit ätherischer Pikrinsäure fiel das Pikrat als fester, etwas klebriger Niederschlag aus. Nach 3 maligem Umkristallisieren aus Aceton unter Zusatz von Wasser sinterte das Pikrat bei 220° und zersetzte sich bei 222—223° (halogenhaltig).

Die Mischprobe mit dem Pikrat von 9-Chlor-10-diäthylaminomethyl-anthracen (Smp. 224—225°; Seite 45) ergab: Sintern bei 218°, Zersetzung bei 220—221°.

Die Mischprobe mit dem Pikrat der Base aus 9,10-Dibrommethylanthracen (Zersetzung bei 232—233°) ergab: Sintern bei 216°, Zersetzung bei 221—223°.

Es ist also nicht mit Sicherheit zu entscheiden, ob das hier erhaltene unreine Amin mit 9-Chlor-10-diäthylaminomethyl-anthracen, oder aber mit der Base aus 9,10-Dibrommethyl-anthracen über-

einstimmt; das Analysenergebnis weist eher auf das erstere hin. (Unter dieser Annahme würde sich die Ausbeute an 9-Chlor-10-brommethyl-anthracen (IX) bei der Brommethylierung des 9-Chloranthracens zu ungefähr 8% d. Th. berechnen.)

Umsetzung von 9-Chloranthracen mit Bromwasserstoff.

5 g 9-Chloranthracen wurden unter Erwärmen in 25 g Dioxan gelöst und mit 50 g 38-prozentiger Bromwasserstoffsäure (10 Mol HBr) versetzt. In die trübe Mischung wurde auf dem Wasserbade unter Rückfluß und Turbinieren 6 Stunden Bromwasserstoff eingeleitet. Das Gemisch färbte sich im Laufe der Reaktion immer dunkler. Nach Beendigung der Reaktion wurde mit Wasser verdünnt, die wäßrige Flüssigkeit abgegossen, und der zurückbleibende dunkelbraune, ölige Rückstand im Vakuumexsikkator weitgehend von dem noch anhaftenden Wasser befreit: 50 g. Durch Verreiben mit viel Alkohol bildete sich ein grünlicher Niederschlag, welcher abgesaugt wurde (a).

Nach dem Trocknen auf Ton erhielt man so 2 g eines grünlichen Pulvers, das ab 185° sinterte und bei 192—195° unter Dunkelfärbung schmolz.

Eine Probe davon wurde 3 mal aus Benzol umkristallisiert, wobei der Schmelzpunkt auf 278—279° stieg (halogenfreies, gelbes, kristallines Pulver).

Eine weitere Probe der Substanz wurde bei 0.3 mm sublimiert, wobei ungefähr die Hälfte als gelbes, festes Sublimat vom Schmelzpunkt 195—220° erhalten wurde (halogenfrei). Durch 2 maliges Umkristallisieren aus Alkohol stieg der Schmelzpunkt auf 278—279° (gelbe Nadeln).

Die Vermutung, daß Anthrachinon entstanden sei, wurde bestätigt:

1. durch die Analyse:
   14,3 mg Subst., 42,1 mg CO_2, 5,1 mg H_2O
   $C_{14}H_8O_2$: ber.: C = 80,75%, H = 3,88%
   gef.: C = 80,29%, H = 3,99%
2. durch die Tatsache, daß die Substanz beim Kochen mit Zinkstaub und Natronlauge Rotfärbung ergab,

und 3. durch die Mischprobe mit Anthrachinon, die keine Schmelzpunktserniedrigung ergab.

Von dem dunkelbraunen alkoholischen Filtrat von (a) wurden Alkohol und Äthylenbromid (aus dem Dioxan unter der Einwirkung von Bromwasserstoff entstanden) mit Wasserdampf abgetrieben. Im Kolben blieb eine braune, knetbare Masse mit dar-

überstehendem Wasser zurück; nach dem Abgießen des Wassers und Trocknen: 2,9 g.
Die Sublimation bei 0,4 mm ergab:

1. 1 g, gelbe, feste Masse, Smp.: Sintern ab 150°, Schmelzen 160—200°
2. verharzter Rückstand, ca. 1,5 g.

Das Sublimat schmolz nach 2 maligem Umkristallisieren aus Alkohol bei 268—270° (halogenfrei) und ergab beim Kochen mit Zinkstaub und Natronlauge Rotfärbung.
Rohausbeute an Anthrachinon:
2 g + 1 g = 3 g = 61% d. Th.

Umsetzung von Anthrachinon mit Formalin.

5 g Anthrachinon wurden mit 25 g Dioxan (beim Erwärmen nur teilweise Lösung) und 19 g Formalin (10 Mol CH_2O) versetzt und auf dem Wasserbade unter Rückfluß 6 Stunden turbiniert. Es trat keine sichtbare Veränderung ein. Nach dem Erkalten wurde der hellgelbe, kristalline Niederschlag abgesaugt: 4,9 g; Schmelzpunkt 278—280°.
Mit Anthrachinon erfolgte keine Schmelzpunktserniedrigung.
Zurückgewonnenes Anthrachinon: 98% d. Th.

α-Chloranthracen (XIII).

A. Umsetzung von α-Chloranthracen mit Formaldehyd und Chlorwasserstoff.

100 g α-Chloranthracen[23]) wurden in der Kälte in 500 g Dioxan gelöst und mit 370 g Formalin (10 Mol CH_2O) und 450 g konzentrierter Salzsäure (10 Mol HCl) versetzt. In die trübe Mischung wurde auf dem Wasserbade unter Rückfluß und Turbinieren 6 Stunden Chlorwasserstoff eingeleitet. Nach 2 Stunden färbte sich das Reaktionsgemisch unter gleichzeitiger Bildung einer bröcklichen Abscheidung braun. Nach Beendigung der Reaktion wurde mit Wasser verdünnt, und der braune Niederschlag abgesaugt.

---

[23]) Schilling, B. 46, 1066 (1913):
Reduktion von α-Chloranthrachinon mit Zinkstaub und Ammoniak; die Reinigung des Rohproduktes vom Schmelzpunkt 65—75° erfolgte durch Destillation im Hochvakuum, wobei das α-Chloranthracen ohne wesentlichen Rückstand bei 0,6 mm zwischen 172—178° überging:
Schmelzpunkt 79—82° (Schilling: 81—82°).

Er wurde nach dem Trocknen auf Ton mit Äther verrieben, und das gebildete gelbe Pulver durch Absaugen von der braunen ätherischen Lösung getrennt.

Das gelbe Pulver schmolz bei 159—160°, Menge: 79 g (=64% d. Th.).

Eine Probe wurde aus Benzol umkristallisiert: Schmelzpunkt 161—162° (gelbe Nadeln).

Das Produkt ist sehr schwer löslich in Petroläther und Alkohol, mittelschwer löslich in Äther und Benzol und ziemlich leicht löslich in Dioxan.

Analyse: 152,6 mg Subst., 166,3 mg AgCl
$C_{15}H_{10}Cl_2$: ber.: Cl = 27,17%
gef.: Cl = 26,96%

Wie später (Seite 66) gezeigt werden wird, ist die erhaltene Monochlormethylverbindung 1-Chlor-10-chlormethyl-anthracen (XVIII).

Die Substanz läßt sich im Hochvakuum destillieren. Die Destillation von 2 g lieferte bei 0,2 mm:

1. 195—200°, 1,7 g, gelbe, feste Masse, Smp. 156—158°
2. Rückstand, ca. 0,2 g.

Das braune ätherische Filtrat wurde mit Wasser, verd. Sodalösung, Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterblieben 50 g eines zähflüssigen, braunen Öls.

Eine Probe der Substanz wurde mit Alkohol verrieben; sie blieb jedoch ölig.

Es wurde außerdem versucht, eine Probe der Substanz im Hochvakuum zu destillieren. Dabei ging bei 0,3 mm unter starkem Schäumen und geringer Zersetzung zwischen 206—220° etwas gelbes Öl über, das allmählich halbfest wurde. Der verharzte Destillationsrückstand war erheblich. Das halbfeste Destillat wurde mit wenig Alkohol verrieben, der Niederschlag abgesaugt und auf Ton gepreßt. Der noch etwas klebrige Niederschlag sinterte bei 90° und schmolz zwischen 105—115°. Auch der Versuch einer weiteren Reinigung durch Lösen in Benzol, Zusatz von Petroläther und Verdunstenlassen des Lösungsmittels bei Zimmertemperatur führte nicht zum Ziel.

Umsetzung von 1-Chlor-10-chlormethyl-anthracen (XVIII) mit Anilin.

Eine kleine Menge des gelben Pulvers vom Smp. 159—160° wurde mit einem Überschuß von Anilin 2 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Es trat keine Lösung ein. Das Reaktionsgemisch wurde

mit verd. Natronlauge versetzt, und das überschüssige Anilin mit Wasserdampf abgetrieben. Nach dem Erkalten wurde der gelbe Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen und auf Ton getrocknet: Schmelzpunkt 148—151°.

Nach dem Umkristallisieren aus Benzol unter Zusatz von Petroläther: Schmelzpunkt 159—161° (gelbe Nädelchen).

Der Mischschmelzpunkt mit der Ausgangssubstanz vom Smp. 159—160° ergab 129—133°, also war Umsetzung erfolgt.

Analyse: 26,6 mg Subst., 1,03 ccm N_2 (16°, 767 mm)
$C_{21}H_{16}ClN$: ber.: N = 4,41%
gef.: N = 4,62%

Umsetzung von 1-Chlor-10-chlormethyl-anthracen (XVIII) mit Diäthylamin.

20 g des gelben Pulvers vom Smp. 159—160° wurden mit 25 g Diäthylamin 5 Stunden unter Rückfluß auf dem Wasserbade erwärmt. Es trat keine Lösung ein; das feste Produkt wurde allmählich dunkelgelb und klebrig. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsgemisch mit Wasser verdünnt und mit verd. Salzsäure angesäuert, wobei alles in Lösung ging. Die grün gefärbte salzsaure Lösung wurde mit Natronlauge alkalisch gemacht, und die flockige Abscheidung in Äther aufgenommen. Nach dem Trocknen der roten ätherischen Lösung mit Kaliumhydroxyd und Abdestillieren des Äthers hinterblieben 23,3 g einer halbfesten, gelben Masse.

Die Destillation bei 0,2 mm ergab:

1. 190—200°, 19,5 g = 86% d. Th., gelbe, feste Masse, Schmelzpunkt 90—94°
2. Rückstand, ca. 2 g.

Eine Probe des destillierten Produktes wurde aus Alkohol umkristallisiert und schmolz dann bei 92—94° (gelbe Prismen).

Das 1-Chlor-10-diäthylaminomethyl-anthracen (XXVIII) ist schwer löslich in Alkohol und Petroläther, ziemlich leicht löslich in Aceton und leicht löslich in Äther und Benzol.

Analyse: 26,6 mg Subst., 1,07 ccm N_2 (22°, 765 mm)
$C_{19}H_{20}ClN$: ber.: N = 4,71%
gef.: N = 4,69%

Pikrat:
Beim Versetzen der ätherischen Lösung des Amins mit ätherischer Pikrinsäure fiel das Pikrat aus, das nach dem Umkristallisieren aus Methanol bei 216—218° schmolz.

Umsetzung des braunen Oels mit Diäthylamin.

5 g des zähflüssigen, braunen Öls wurden mit 12 g Diäthylamin 5 Stunden unter Rückfluß auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten wurde das braune, klebrige Reaktionsgemisch mit Wasser verdünnt, mit verd. Salzsäure angesäuert und von einem ungelösten braunen Rückstand filtriert.

Das Filtrat wurde mit Natronlauge alkalisch gemacht, ausgeäthert, und die braune Ätherlösung mit Kaliumhydroxyd getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterblieb ein braunes Öl, das bei 0,3 mm destilliert wurde:

1. 180—220° unter Zersetzung, 0,6 g, braunes Öl
2. zersetzter, schwarzer Rückstand, ca. 2 g.

Das unter Zersetzung übergegangene braune Öl wurde mit Alkohol verrieben, und der dabei entstandene gelbe Niederschlag abgesaugt: Schmelzpunkt 88—94°; Menge: 0,15 g.

Analyse: 23,7 mg Subst., 0,96 ccm N_2 (23°, 755 mm)

$C_{19}H_{20}ClN$: ber.: N = 4,71%
gef.: N = 4,64%

Der Mischschmelzpunkt mit 1-Chlor-10-diäthylaminomethyl-anthracen vom Schmelzpunkt 92—94° ergab: Sintern ab 88°, Schmelzen bei 91—94°.

Das Pikrat zeigte den gleichen Schmelzpunkt wie das Pikrat von 1-Chlor-10-diäthylaminomethyl-anthracen und ergab mit diesem keine Schmelzpunktserniedrigung.

Das hier gewonnene Amin ist also identisch mit dem Amin aus der reinen Chlormethylverbindung.

Der braune, in kalter Salzsäure unlösliche Rückstand wurde mit verd. Salzsäure ausgekocht und heiß filtriert. Das Filtrat gab jedoch beim Versetzen mit Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion nur eine Trübung. Der braune Filterrückstand ergab nach dem Trocknen auf Ton: Sintern ab 77°, Schmelzen 92—104°, dann Aufschäumen; Menge: 1,9 g. Er wurde mit verd. Natronlauge und Äther geschüttelt. Die braune Ätherlösung wurde mit Kaliumhydroxyd getrocknet und hinterließ nach dem Abdestillieren des Äthers 1,6 g eines braunen Öls, das bei 0,3 mm destilliert wurde:

1. 180—220° unter Zersetzung, 0,1 g, braunes Öl
2. zersetzter, schwarzer Rückstand, ca. 1 g.

Die Analyse des destillierten braunen Öls ergab:

23,9 mg Subst., 0,29 ccm N_2 (24°, 758 mm)
gef.: N = 1,39%

Der in Salzsäure unlösliche Rückstand ist scheinbar zum größten Teil stark verunreinigtes Ausgangsmaterial (α-Chloranthracen).

Es ist zu ersehen, daß bei der Chlormethylierung des α-Chloranthracens nur die Monochlormethylverbindung XVIII, und auch nicht in geringster Menge eine Dichlormethylverbindung IXX entstanden ist.

Berechnung der Gesamt-Ausbeute an 1-Chlor-10-chlormethyl-anthracen bei der Chlormethylierung des α-Chloranthracens.

1. Gelbes Pulver vom Smp. 159—160° (Seite 60) : 79,0 g
2. Aus 50 g des zähflüssigen, braunen Öls (Seite 60) ca. 6 g 1-Chlor-10-diäthylaminomethyl-anthracen (Seite 62) erhalten, entsprechend ca. 5,3 g 1-Chlor-10-chlormethyl-anthracen : 5,3 g

zusammen 84,3 g
= 69% d. Th.

Reduktion von 1-Chlor-10-chlormethyl-anthracen (XVIII) mit Zinkstaub und Natronlauge.

Zu der Lösung von 90 g Natriumhydroxyd in 900 ccm Wasser wurden auf dem Wasserbade unter Rückfluß und Turbinieren zunächst 50 g Zinkstaub und dann nach und nach die Suspension von 40 g 1-Chlor-10-chlormethyl-anthracen (Smp. 159—160°) in 700 ccm Benzol (teilweise gelöst) gegeben. Nach 6-stündigem Turbinieren wurde das erkaltete Reaktionsgemisch mit Wasser verdünnt und mit Benzol extrahiert. In dem benzolischen Auszug war ein gelber Niederschlag suspendiert, welcher abfiltriert wurde.

Das Filtrat wurde mit Wasser, verd. Salzsäure, Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet, und das Benzol im Vakuum bei Wasserbadtemperatur abdestilliert. Es hinterblieben 29,2 g einer gelben, festen Masse (Sintern ab 70°, Schmelzen 115—190°).

Die Destillation bei 0,3 mm ergab:

1. 176—184°, 18,3 g = 53% d. Th., gelbe, feste Masse, Schmelzpunkt 77—80°
2. dunkler, verharzter Rückstand, ca. 10 g.

Eine Probe des destillierten Produktes wurde aus Alkohol umkristallisiert und zeigte dann den Schmelzpunkt 77—78° (gelbe Blättchen).

Das 1-Chlor-10-methyl-anthracen (XX) ist mittelschwer löslich in Alkohol, ziemlich leicht löslich in Petroläther und leicht löslich in Äther, Aceton, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Dioxan.

Analysen:

26,4 mg Subst., 76,9 mg CO_2, 10,9 mg H_2O
105,7 mg Subst., 67,4 mg AgCl
$C_{15}H_{11}Cl$: ber.: C = 79,46%, H = 4,89%, Cl = 15,65%
gef.: C = 79,44%, H = 4,62%, Cl = 15,77%

Der in Benzol ungelöste gelbe Niederschlag (nach dem Trocknen auf Ton: 4,3 g) wurde mit Dioxan ausgekocht, dabei von sehr wenig ungelöstem, dunklem Rückstand filtriert (etwas Zinkstaub), und das Filtrat im Vakuum auf dem Wasserbade weitgehend eingeengt. Nach dem Erkalten bildete sich ein Niederschlag von feinen gelben Nädelchen, der abgesaugt wurde. Nach dem Trocknen auf Ton: 4,0 g = 12% d. Th.; Schmelzpunkt 278—280°.
Das Produkt ist fast unlöslich in Alkohol, Petroläther, Äther und Aceton, schwer löslich in Benzol, mittelschwer löslich in Dioxan und ziemlich leicht löslich in Schwefelkohlenstoff.

Sowohl die C,H-Bestimmung als auch die Molekulargewichtsbestimmung der halogenhaltigen Substanz deuten darauf hin, daß hier sicherlich bei der Reduktion eine Vereinigung von 2 Molekülen Monochlormethylverbindung unter Herausspalten von 2 Cl-Atomen stattgefunden hat (XXXVIII).

Es schien zwar zunächst, als ob dieses Produkt mit dem beim Kochen der Chlormethylverbindung XVIII mit Pyridin erhältlichen Stilben-Produkt LXI (Smp. 276—277°; Seite 74) identisch sei, jedoch ergaben die beiden Produkte einen Mischschmelzpunkt von 245—248°.

Analyse: 23,7 mg Subst., 69,2 mg CO_2, 9,1 mg H_2O
$(C_{15}H_{10}Cl)_2$: ber.: C = 79,81%, H = 4,47%
gef.: C = 79,63%, H = 4,30%

Molekulargewichtsbestimmung nach Rast:
11,4 mg Subst., 151,2 mg Campher, $\triangle$ = 6,3°
$(C_{15}H_{10}Cl)_2$: ber.: 451,1
gef.: 478,7

Es wurde versucht, durch Einwirkung von Brom in Schwefelkohlenstoff-Lösung, die Substanz vom Smp. 278—280° an der mittleren $-CH_2-CH_2-$Bindung zu bromieren, jedoch trat dabei keine Umsetzung ein.

Bromierung von 1-Chlor-10-methyl-anthracen (XX).

0,4 g 1-Chlor-10-methyl-anthracen vom Smp. 77—78° wurden in 2 g Schwefelkohlenstoff gelöst, und die Lösung von 0,28 g Brom in 3 g Schwefelkohlenstoff allmählich zugegeben. Die Lösung entfärbte sich unter Bromwasserstoffentwicklung. Nach Aufhören

der Bromwasserstoffentwicklung wurde der Schwefelkohlenstoff abdestilliert, der Rückstand mit Petroläther verrieben und nach dem Abgießen des Petroläthers aus Benzol umkristallisiert. Es bildeten sich dabei 0,2 g Monobrommethylverbindung XXXVI vom Schmelzpunkt 165—166° (gelbe Nädelchen).

Dieselbe ist sehr schwer löslich in Alkohol, schwer löslich in Petroläther und Äther, mittelschwer löslich in Benzol und leicht löslich in Aceton und Schwefelkohlenstoff.

Analyse: 128,0 mg Subst., 139,1 mg Halogensilber
ber. für $C_{15}H_{10}ClBr$: Cl = 11,61%, Br = 26,16%
128,0 mg Subst. müssen ergeben:

$$\frac{128{,}0 \cdot 11{,}61 \cdot [AgCl]}{100 \cdot [Cl]} = 60{,}1 \text{ mg AgCl}$$

$$\frac{128{,}0 \cdot 26{,}16 \cdot [AgBr]}{100 \cdot [Br]} = \frac{78{,}7 \text{ mg AgBr}}{138{,}8 \text{ mg Halogensilber}}$$

Konstitutionsbeweis der Monochlormethylverbindung $C_{15}H_{10}Cl_2$ (Seite 60), bzw. der entsprechenden Methylverbindung $C_{15}H_{11}Cl$ (Seite 63).

1-Chlor-10-methyl-anthracen (XX):

1,7 g nach der Vorschrift von Barnett und Matthews[24]) dargestelltes 1-Chlor-anthron-(10) (XXI) vom Smp. 118—118,5° wurden in ca. 20 ccm absolutem Äther suspendiert, und die Suspension unter Eiskühlung nach und nach zu einer aus 0,54 g Magnesium-Spänen und 3,17 g Jodmethyl in 10 ccm absolutem Äther bereiteten Grignard-Lösung (3 Mol) gegeben. Bei jedesmaligem Zugeben des Anthrons trat intensive Rotfärbung auf, die bald nach Gelb umschlug. Nach Zugabe des gesamten Anthrons wurde die trübe, gelbe Flüssigkeit 1 Stunde auf dem Wasserbade unter Rückfluß erwärmt. Dann wurde der Äther abdestilliert, und der gelbe, ölige Rückstand unter Eiskühlung mit verd. Schwefelsäure bis zur klaren Lösung versetzt. Die klare saure Lösung mitsamt dem gebildeten gelben Öl wurde noch $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, nach dem Erkalten mit Wasser verdünnt und ausgeäthert. Die mit Wasser gewaschene und mit Natriumsulfat ge-

---

[24]) Chem. Soc. 123, 2549 (1923):
Reduktion von α-Chloranthrachinon mit Zinn und Salzsäure in Eisessig als Lösungsmittel;
das Rohprodukt wurde 3 mal aus Alkohol umkristallisiert und zeigte dann den Schmelzpunkt 118—118,5°.

trocknete Ätherlösung hinterließ nach dem Abdestillieren des Äthers 1,7 g eines rötlichen Öls.

Die Destillation bei 0,2 mm ergab:

1. 160—170°, 1,3 g, rötliches Öl
2. Rückstand, ca. 0,2 g.

Das destillierte rötliche Öl wurde durch Reiben fest und bildete dann ein gelbes Produkt, das bei 42° sinterte und von 45—52° schmolz.

Dieses wurde nochmals bei 0,2 mm destilliert:

1. 160—170°, 1,0 g, gelbe, feste Masse, Smp.: Sintern ab 44°, Schmelzen bei 50—53°
2. Rückstand, ca. 0,2 g.

Nach 4 maligem Umkristallisieren aus Alkohol zeigte das destillierte Produkt den konstanten Schmelzpunkt 77—78° (gelbe Blättchen).

Analyse: 25,8 mg Subst., 74,9 mg CO_2, 11,5 mg H_2O

$C_{15}H_{11}Cl$: ber.: C = 79,46%, H = 4,89%

gef.: C = 79,18%, H = 4,99%

Die Mischprobe mit der Methylverbindung $C_{15}H_{11}Cl$ (Seite 63) vom gleichen Schmelzpunkt ergab 77—78°.

Die bei der Chlormethylierung des α-Chloranthracens entstandene Monochlormethylverbindung ist also 1-Chlor-10-chlormethyl-anthracen, das daraus dargestellte Reduktionsprodukt 1-Chlor-10-methyl-anthracen.

1-Chlor-9-methyl-anthracen (XXIII):

4 g nach der Vorschrift von Barnett und Matthews[25]) dargestelltes 1-Chlor-anthron-(9) (XXII) vom Smp. 119—120° wurden in ca. 40 ccm absolutem Äther suspendiert, und die Suspension unter Eiskühlung nach und nach zu einer aus 1,28 g Magnesium-Spänen und 7,46 g Jodmethyl in 25 ccm absolutem Äther bereiteten Grignard-Lösung (3 Mol) gegeben.

Die weitere Verarbeitung geschah analog dem vorhergehenden Versuch (Seite 65).

---

[25]) Chem. Soc. 123, 2549 (1923):
Reduktion von α-Chloranthrachinon mit Aluminium-Pulver und konzentrierter Schwefelsäure;
das Rohprodukt wurde 2 mal aus einem Gemisch von Chloroform und Petroläther umkristallisiert und schmolz dann bei 119—120° (Barnett und Matthews: 118°).
Die Mischprobe mit 1-Chlor-anthron-(10) vom Smp. 118—118,5° ergab 107—113°.

Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterblieben 3,8 g einer halbfesten, dunkelgelben Masse.
2 g davon wurden bei 0,4 mm destilliert:
1. 180—188°, 1,5 g, rötlich-gelbe, feste, etwas ölige Masse
2. Rückstand, ca. 0,2 g.
Das Produkt 1. wurde nochmals bei 0,4 mm destilliert:
1. 180—185°, 1,2 g, rötlich-gelbe, feste, etwas ölige Masse
2. Rückstand, ca. 0,1 g.
Die etwas ölige Masse wurde auf Ton gepreßt und ergab dann: Sintern ab 75°, Schmelzen bei 83—85°.
Nach 2 maligem Umkristallisieren aus Alkohol schmolz das 1-Chlor-9-methyl-anthracen konstant bei 89—90° (gelbe Blättchen).
Analyse: 28,6 mg Subst., 83,2 mg CO_2, 12,5 mg H_2O
$C_{15}H_{11}Cl$: ber.: C = 79,46%, H = 4,89%
gef.: C = 79,34%, H = 4,89%
Die Mischprobe mit 1-Chlor-10-methyl-anthracen (Smp. 77—78°) ergab 68—70°; die beiden Methylanthracene sind also bestimmt verschieden.

Umsetzung von 1-Chlor-10-methyl-anthracen (XX) mit Formaldehyd und Chlorwasserstoff.

Versuch 1:

5 g 1-Chlor-10-methyl-anthracen vom Smp. 77—80° wurden in der Kälte in 25 g Dioxan gelöst und mit 17,5 g Formalin (10 Mol CH_2O) und 21 g konzentrierter Salzsäure (10 Mol HCl) versetzt. In die trübe Mischung wurde auf dem Wasserbade unter Rückfluß und Turbinieren 6 Stunden Chlorwasserstoff eingeleitet. Das Reaktionsgemisch wurde allmählich braun. Beim Erkalten setzte sich ein braunes, dickflüssiges Öl ab. Das Reaktionsgemisch wurde mit Wasser verdünnt und ausgeäthert. Die Ätherlösung wurde mit Wasser, verd. Sodalösung, Wasser gewaschen und hinterließ nach dem Trocknen mit Natriumsulfat und Abdestillieren des Äthers 7 g eines braunen, dickflüssigen Öls.
Dieses wurde bei 0,2 mm destilliert, wobei zwischen 210—230° ein gelbes Öl überging (ab 230° Zersetzung); der zersetzte Destillationsrückstand war erheblich.
Das zwischen 210—230° übergegangene Öl wurde nochmals bei 0,2 mm destilliert, wobei zwischen 190—200° 1,6 g eines gelben Öls übergingen; auch bei dieser Destillation blieb ein beträchtlicher Rückstand. Die 1,6 g des gelben Öls wurden mit wenig Alkohol verrieben, und der dabei entstandene gelbe Niederschlag abgesaugt: Schmelzpunkt 94—99°; Menge 0,9 g.

Nach 2 maligem Umkristallisieren aus Alkohol wurden 0,5 g (= 8% d. Th.) einer aus gelben Blättchen bestehenden Substanz vom Schmelzpunkt 104—105° erhalten.
Das Produkt ist schwer löslich in Petroläther und Alkohol und leicht löslich in Äther, Benzol und Dioxan.
Analyse: 57,7 mg Subst., 60,5 mg AgCl
$C_{16}H_{12}Cl_2$: ber.: Cl = 25,79%
gef.: Cl = 25,94%
Nach der Analyse, und da nur noch eine ms-Stellung in dem Ausgangsprodukt frei war, muß das Reaktionsprodukt 1-Chlor-10-methyl-9-chlormethyl-anthracen (XXXV) sein.

Da die Ausbeuten an Chlormethylprodukt infolge der weitgehenden Zersetzung des Rohproduktes bei der Destillation nicht genau zu ermitteln sind, wurden die folgenden drei Versuche so aufgearbeitet, daß das Rohprodukt direkt mit Diäthylamin umgesetzt wurde.

Versuch 2:

3 g 1-Chlor-10-methyl-anthracen wurden unter den gleichen Bedingungen wie bei Versuch 1 mit Formalin (10 Mol) und Salzsäure umgesetzt. Der Versuch verlief ganz analog und lieferte nach dem Abdestillieren des Äthers 4,3 g des braunen, dickflüssigen Öls. Dieses wurde mit 5 g Diäthylamin 5 Stunden unter Rückfluß auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsgemisch mit Wasser verdünnt, mit verd. Salzsäure angesäuert und von einem ungelösten dunkelbraunen, klebrigen Rückstand (ca. 1 g) heiß filtriert. Das Filtrat wurde nach dem Erkalten mit Natronlauge alkalisch gemacht, ausgeäthert, und die Ätherlösung mit Kaliumhydroxyd getrocknet. Sie hinterließ nach dem Abdestillieren des Äthers 1,2 g eines braunen Öls.
Die Destillation bei 0,2 mm ergab:

1. 225—235° unter Zersetzung, 0,3 g, braunes Öl
2. zersetzter, schwarzer Rückstand, ca. 0,8 g.

Das destillierte braune Öl ist jedoch weitgehend zersetzt, denn es löste sich in Äther nur noch teilweise und unter Zurücklassung schwarzer Flocken.

Da aber bei Versuch 2 bestimmt die gleiche Monochlormethylverbindung entstanden ist wie bei Versuch 1, so ergibt die Menge der entsprechenden rohen Diäthylaminbase ein Maß für den Umfang der Chlormethylierung:
1,2 g Base ~ 1,06 g 1-Chlor-10-methyl-9-chlormethyl-anthracen = 30% d. Th.

Versuch 3:
2,5 g 1-Chlor-10-methyl-anthracen wurden unter den gleichen Bedingungen wie bei Versuch 1 — jedoch mit 4 Mol Formalin — umgesetzt. Der Versuch verlief ganz analog und lieferte nach dem Abdestillieren des Äthers 3,6 g des braunen, dickflüssigen Öls.
Dieses wurde mit 4 g Diäthylamin 5 Stunden unter Rückfluß auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsgemisch mit Wasser verdünnt, mit verd. Salzsäure angesäuert und von einem ungelösten dunkelbraunen, klebrigen Rückstand (ca. 1 g) heiß filtriert. Das Filtrat wurde alkalisch gemacht, ausgeäthert, und die Ätherlösung mit Kaliumhydroxyd getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterblieben 0,7 g eines braunen Öls.

Die Destillation bei 0,3 mm ergab:

1. 220—230° unter Zersetzung, 0,2 g, braunes Öl
2. zersetzter, schwarzer Rückstand, ca. 0,4 g.

Wie bei Versuch 2, so ist auch hier das Destillat weitgehend zersetzt und in Äther nur noch teilweise löslich.
Bestimmung der Rohausbeute:
0,7 g Base ~ 0,62 g 1-Chlor-10-methyl-9-chlormethyl-anthracen = 21% d. Th.

Versuch 4:
3 g 1-Chlor-10-methyl-anthracen wurden unter den gleichen Bedingungen wie bei Versuch 1 — jedoch mit 1,3 Mol Formalin — umgesetzt. Der Versuch verlief ganz analog und lieferte nach dem Abdestillieren des Äthers 3,6 g des braunen, dickflüssigen Öls. Dieses wurde mit 4 g Diäthylamin 5 Stunden unter Rückfluß auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsgemisch mit Wasser verdünnt, mit verd. Salzsäure angesäuert und von einem ungelösten dunkelbraunen, klebrigen Rückstand (ca. 2 g) heiß filtriert. Das Filtrat wurde alkalisch gemacht, ausgeäthert, und die Ätherlösung mit Kaliumhydroxyd getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterblieben nur 0,05 g eines braunen Öls.

Bestimmung der Rohausbeute:
0,05 g Base ~ 0,04 g 1-Chlor-10-methyl-9-chlormethyl-anthracen = 1% d. Th.

Man erkennt bei den Versuchen 2 bis 4 deutlich, daß die Ausbeute bei der Chlormethylierung stark abhängig ist von der Menge des angewandten Formalins.

Die beiden folgenden und letzten Versuche wurden zum Unterschied von den vorhergehenden nicht mit Dioxan als Lö-

sungsmittel angesetzt: Versuch 5 mit Benzol, Versuch 6 ohne jedes Lösungsmittel.

Versuch 5:

1,5 g 1-Chlor-10-methyl-anthracen wurden in der Kälte in 3 g Benzol gelöst, mit 5,2 g Formalin (10 Mol CH_2O) und 6,5 g konzentrierter Salzsäure (10 Mol HCl) versetzt und auf dem Wasserbade unter Rückfluß und Einleiten von Chlorwasserstoff 6 Stunden turbiniert. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser verdünnt, die hellbraune, dickflüssige Abscheidung in Äther aufgenommen, die Ätherlösung mit Wasser, verd. Sodalösung, Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren von Äther und Benzol hinterblieben 2 g eines braunen, dickflüssigen Öls.

Dasselbe wurde bei 0,4 mm destilliert:

1. 200—210°, 0,8 g, hellbraunes Öl
2. verharzter, dunkler Rückstand, ca. 1 g.

Das hellbraune Öl wurde nochmals bei 0,4 mm destilliert:

1. 200—210°, 0,6 g, rötlich-gelbes Öl
2. Rückstand, ca. 0,2 g.

Eine Probe des rötlich-gelben Öls wurde mit Alkohol verrieben; es bildete sich jedoch kein Niederschlag.

Die Analyse ergab: 63,9 mg Subst., 49,0 mg AgCl

Ausgangssubstanz $C_{15}H_{11}Cl$: ber.: Cl = 15,65%

$C_{16}H_{12}Cl_2$: ber.: Cl = 25,79%

gef.: Cl = 18,97%

Es kann also nur in geringem Maße Chlormethylierung eingetreten sein, jedoch konnte hier, entgegen Versuch 1 (mit Dioxan), kein reines Chlormethylprodukt isoliert werden.

Versuch 6:

2,5 g 1-Chlor-10-methyl-anthracen (Smp. 77—80°) wurden mit 3,5 g Formalin (4 Mol CH_2O) und 10,5 g konzentrierter Salzsäure (10 Mol HCl) versetzt und auf dem Wasserbade unter Rückfluß und Einleiten von Chlorwasserstoff 6 Stunden turbiniert. Die Substanz war während der Dauer der Reaktion geschmolzen; nach dem Erkalten bildete sie eine halbfeste, dunkelgelbe Masse. Das Reaktionsgemisch wurde mit Wasser verdünnt, die klare wäßrige Flüssigkeit abgegossen, und der Rückstand in Äther aufgenommen. Die Ätherlösung wurde mit Wasser, verd. Sodalösung, Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und hinterließ nach dem Abdestillieren des Äthers 2,7 g einer halbfesten, gelben Masse.

Die Destillation bei 0,5 mm ergab:

1. 185—190°, 1,7 g, gelbe, feste Masse, Smp.: Sintern ab 70°, Schmelzen bei 74—76°
2. dunkler, verharzter Rückstand, ca. 0,8 g.

Eine Probe der destillierten Substanz wurde aus Alkohol umkristallisiert und zeigte dann den Schmelzpunkt 76—78°.
Die Mischprobe mit 1-Chlor-10-methyl-anthracen vom Smp. 77—78° ergab 76—78°.

Es ist also keine Umsetzung erfolgt.

Umsetzung von 1-Chlor-10-methyl-9-chlormethyl-anthracen (XXXV) mit Anilin.

Das Produkt der Chlormethylierung von 1-Chlor-10-methyl-anthracen lieferte mit Diäthylamin wohl eine Base; dieselbe war aber nicht destillierbar (Versuche 2 und 3) und konnte deshalb auch nicht in eine analysenreine Form gebracht werden.

Es wurde deshalb versucht, das Chlormethylprodukt mit Anilin umzusetzen, um so vielleicht eine leichter zu reinigende Base zu erhalten:
0,2 g 1-Chlor-10-methyl-9-chlormethyl-anthracen vom Smp. 104—105° (Seite 68) wurden mit 1,5 g Anilin versetzt, wobei schon in der Kälte Lösung eintrat. Nach 2-stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade wurde mit verd. Natronlauge alkalisch gemacht, und das überschüssige Anilin mit Wasserdampf abgetrieben. Der Rückstand, der einen braunen, klebrigen Niederschlag enthielt, wurde ausgeäthert, und die Ätherlösung mit Kaliumhydroxyd getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterblieben 0,2 g eines braunen Öls, das durch Reiben bald fest wurde. Die feste Masse wurde mit wenig Petroläther verrieben, der Petroläther abgegossen, und der hellbraune, feste Rückstand aus Alkohol umkristallisiert. Es wurden so 0,07 g eines hellgelben, stickstofffreien Pulvers erhalten; Smp. 101—103°.
Durch nochmaliges Umkristallisieren aus Alkohol konnte der Schmelzpunkt auf 103—104° erhöht werden.
Die Mischprobe mit der Ausgangssubstanz vom Smp. 104—105° ergab 103—105°.

Es ist also keine Umsetzung erfolgt, was sicherlich mit einer Verminderung der Reaktionsfähigkeit der Chlormethylgruppe durch das benachbarte α-ständige Cl-Atom erklärt werden kann.

Reduktion von 1-Chlor-10-diäthylaminomethyl-anthracen (XXVIII) mit Natrium und Alkohol.

18 g 1-Chlor-10-diäthylaminomethyl-anthracen vom Smp. 90—94° wurden unter Erwärmen in 110 ccm absolutem Alkohol gelöst und

in der üblichen Weise durch Zugabe von 11 g Natrium reduziert. Nach dem Ansäuern mit Salzsäure wurde der Alkohol mit Wasserdampf abgetrieben, und der Rückstand mit Natronlauge alkalisch gemacht und ausgeäthert. Die Ätherlösung wurde mit Kaliumhydroxyd getrocknet und hinterließ nach dem Abdestillieren des Äthers 16 g eines hellbraunen Öls.

Die Destillation bei 0,5 mm ergab:

1. 156—170° (Hauptmenge 156—162°), 13,2 g = 83% d. Th., hellgelbes Öl, halogenfrei
2. verharzter Rückstand, ca. 2 g.

Das hellgelbe Öl wird nach 2—3 Tagen etwas trüb.

Pikrat :

Beim Versetzen der ätherischen Lösung des Amins mit ätherischer Pikrinsäure fiel das Pikrat aus, das, aus Alkohol umkristallisiert, bei 170—171° schmolz.

Chlorhydrat:

Die ätherische Lösung des Amins wurde mit ätherischer Salzsäure versetzt, und das gebildete Chlorhydrat aus Alkohol umkristallisiert: Schmelzpunkt 214—215°.

Jodmethylat:

Zur Base wurde in der Kälte Jodmethyl gegeben. Das Jodmethylat schied sich im Laufe einiger Stunden ab. Es wurde aus Alkohol umkristallisiert und bildete dann ein fast farbloses Produkt vom Schmelzpunkt 229—230°.

Die Mischproben von Pikrat, Chlorhydrat und Jodmethylat mit den entsprechenden Derivaten der bei der Reduktion von 9-Chlor-10-diäthylaminomethyl-anthracen erhaltenen Base (Seite 48) ergaben keine Schmelzpunktserniedrigungen.

Das hier erhaltene Produkt ist also ebenfalls 9-Diäthylaminomethyl-9,10-dihydro-anthracen (XI).

Umsetzung von 1-Chlor-10-chlormethyl-anthracen (XVIII) mit Kaliumacetat und Eisessig.

5 g 1-Chlor-10-chlormethyl-anthracen vom Smp. 159—160° wurden in 50 ccm siedendem Eisessig gelöst und mit der Lösung von 3,8 g wasserfreiem Kaliumacetat in 30 ccm Eisessig versetzt. Die Lösung wurde unter Rückfluß ½ Stunde in schwachem Sieden gehalten, wobei sich Kaliumchlorid abschied. Das Reaktionsgemisch wurde dann in viel Wasser gegossen, wobei sich ein zunächst öliger, nach einiger Zeit fest werdender, gelber Niederschlag bildete, der abfiltriert wurde. Nach dem Trocknen auf Ton: 5,3 g = 96% d. Th., Smp.: Sintern ab 124°, Schmelzen bei 126—127°.

Eine Probe davon zeigte nach 2 maligem Umkristallisieren aus Eisessig unter Zusatz von Wasser den konstanten Schmelzpunkt 140—141° (gelbe Blättchen).
Die Acetylverbindung XXIX ist mittelschwer löslich in Alkohol, Petroläther und Eisessig und leicht löslich in Äther und Benzol.
Analysen:

22,3 mg Subst., 58,9 mg CO_2, 9,0 mg H_2O
84,0 mg Subst., 43,3 mg AgCl
$C_{17}H_{13}O_2Cl$: ber.: C=71,69%, H=4,60%, Cl=12,46%
gef.: C=72,04%, H=4,52%, Cl=12,75%

Verseifung der Acetylverbindung XXIX.

Zu der Lösung von 1,8 g Kaliumhydroxyd in 7 ccm Wasser wurden auf dem Wasserbade unter Rückfluß 4,5 g der rohen Acetylverbindung, und dann Alkohol bis zur klaren Lösung (dazu nötig ca. 100 ccm) gegeben. Nach 2-stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade wurde die gelbe Lösung in viel kaltes Wasser gegossen, und der dabei abgeschiedene gelbe, voluminöse Niederschlag abgesaugt und mit Wasser nachgewaschen. Der Niederschlag wurde aus Alkohol unter Zusatz von Wasser umkristallisiert und schmolz dann bei 145—146°, Menge: 2,7 g, (das wäßrig-alkoholische Filtrat ergab nach dem Ausspritzen mit Wasser noch 0,5 g einer gelben, festen Masse, die ab 140° sinterte und bei 145—146° schmolz); Gesamtausbeute: 3,2 g = 84% d. Th.
Eine Probe der Substanz wurde nochmals aus Alkohol umkristallisiert und ergab dann den Schmelzpunkt 155—156° (hellgelbe Nädelchen).

Das 1-Chlor-10-oxymethyl-anthracen (XXX) ist sehr schwer löslich in Petroläther, schwer löslich in Alkohol, Äther und Benzol und leicht löslich in Dioxan.
Analysen:

25,6 mg Subst., 69,6 mg CO_2, 10,0 mg H_2O
123,8 mg Subst., 72,4 mg AgCl
$C_{15}H_{11}OCl$: ber.: C=74,21%, H=4,57%, Cl=14,62%
gef.: C=74,15%, H=4,37%, Cl=14,47%

Reduktion von 1-Chlor-10-oxymethyl-anthracen (XXX) mit Natrium und Alkohol.

2 g 1-Chlor-10-oxymethyl-anthracen wurden unter Erwärmen in 25 ccm absolutem Alkohol gelöst und in der üblichen Weise durch Zugabe von 2,5 g Natrium reduziert. Dann wurde mit Wasser verdünnt, der Äthylalkohol abdestilliert, und der Rückstand ausgeäthert. Die Ätherlösung wurde mit Wasser gewaschen, mit Na-

triumsulfat getrocknet und hinterließ nach dem Abdestillieren des Äthers 1,6 g einer halbfesten, gelben Masse.

Die Destillation bei 0,4 mm ergab:

1. 120—140° (Hauptmenge 120—130°), 0,7 g, orangefarbenes Öl (halogenfrei)
2. verharzter Rückstand, ca. 0,7 g.

Das orangefarbene Öl wurde mit wenig Alkohol verrieben, worauf sich nach 2-tägigem Stehen ein gelber Niederschlag bildete. Derselbe zeigte den Schmelzpunkt 40—60°. Durch Umkristallisieren aus Alkohol stieg der Schmelzpunkt auf 79—81° (gelbes, kristallines Pulver).

Die Vermutung lag nahe, daß 9-Methyl-anthracen (XXXIII)[26] entstanden sei. Dies bestätigten sowohl die Analyse als auch der Mischschmelzpunkt mit 9-Methyl-anthracen vom Smp. 79—80°: 79—80°.

Analyse: 3,858 mg Subst., 13,25 mg CO_2, 2,21 mg H_2O

$C_{15}H_{12}$: ber.: C = 93,70%, H = 6,30%
gef.: C = 93,67%, H = 6,41%

Umsetzung von 1-Chlor-10-chlormethyl-anthracen (XVIII) mit Pyridin.

10 g 1-Chlor-10-chlormethyl-anthracen vom Smp. 159—160° wurden mit 50 g Pyridin $^1/_2$ Stunde unter Rückfluß erhitzt. Beim Erwärmen trat zunächst Lösung ein; sofort darauf fiel aber ein gelber, kristalliner Niederschlag aus. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsgemisch mit Wasser verdünnt, wobei der größte Teil des Niederschlags in Lösung ging. Der zurückbleibende Teil des Niederschlags war voluminös und bestand aus feinen, gelben Nadeln.

Er wurde abgesaugt: 0,13 g, Schmelzpunkt 262—266°. Durch Umkristallisieren aus Benzol stieg der Schmelzpunkt auf 276—277° (gelbe Nadeln).

Die Substanz ist fast unlöslich in Petroläther, Äther, Alkohol und Aceton und schwer löslich in Benzol und Dioxan.

Die Vermutung, daß hier eine Vereinigung von 2 Molekülen Chlormethylverbindung unter Abspaltung von 2 Molekülen HCl und Bildung einer mittleren Doppelbindung erfolgt sei (LXI), wurde bestätigt, sowohl durch die Analysen als auch durch die Molekulargewichtsbestimmung.

---

[26]) Sieglitz und Marx, B. 56, 1619 (1923): Schmelzpunkt 81,5°.

Analysen:

32,4 mg Subst., 94,6 mg CO_2, 11,9 mg H_2O
32,5 mg Subst., 21,1 mg AgCl
$(C_{15}H_9Cl)_2$: ber.: C=80,17%, H=4,04%, Cl=15,79%
gef.: C=79,63%, H=4,11%, Cl=16,06%

Molekulargewichtsbestimmung nach Rast:

5,2 mg Subst., 104,5 mg Campher, $\triangle = 4{,}4^0$
$(C_{15}H_9Cl)_2$: ber.: 449,1
gef.: 452,4

Das hellbraune, klare wäßrige Filtrat wurde eingedampft und hinterließ 12,5 g einer dunkelgelben, glasigen Masse.
Eine Probe davon wurde in Alkohol unter Erwärmen gelöst und mit Äther wieder ausgefällt. Die Ausfällung war zunächst ölig, erstarrte aber beim Reiben zu einem gelben, kristallinen Pulver, das ab 214° sinterte und bei 217—218° schmolz. Durch nochmaliges Umfällen aus Alkohol-Äther konnte der Schmelzpunkt auf 218—219° (gelbes, kristallines Pulver) erhöht werden.
Die Substanz ist schwer löslich in Äther, Petroläther, Benzol und Aceton und ziemlich leicht löslich in Alkohol und Wasser.

Die Analyse beweist, daß hier die aus dem Chlormethylprodukt mit Pyridin gebildete quartäre Verbindung LXII vorliegt.

Analyse: 27,2 mg Subst., 1,00 ccm N_2 (24°, 755 mm)
$C_{20}H_{15}Cl_2N$: ber.: N = 4,12%
gef.: N = 4,20%

Ausbeuten:

$(C_{15}H_9Cl)_2$, 0,13 g = 1,5% d. Th.
quartäre Verbindung, 12,5 g = 96 % „ „
zusammen 97,5% d. Th.

B. Umsetzung von α-Chloranthracen mit Formaldehyd und Bromwasserstoff.

5 g α-Chloranthracen wurden in der Kälte in 25 g Dioxan gelöst und mit 18,6 g Formalin (10 Mol CH_2O) und 50 g 38-prozentiger Bromwasserstoffsäure (10 Mol HBr) versetzt. In die trübe Mischung wurde auf dem Wasserbade unter Rückfluß und Turbinieren 6 Stunden Bromwasserstoff eingeleitet. Das Gemisch färbte sich im Laufe der Reaktion immer dunkler. Nach ca. 1 Stunde bildete sich eine braune, bröckliche Abscheidung, die allmählich in ein dunkelbraunes Öl überging. Nach Beendigung der Reaktion wurde mit Wasser verdünnt, die wäßrige Flüssigkeit abgegossen, und der dunkelbraune, ölige Rückstand im Vakuumexsik-

kator weitgehend von dem noch anhaftenden Wasser befreit: 32 g. Durch Verreiben mit viel Äther bildete sich ein grünlicher Niederschlag, welcher abgesaugt wurde (a).

Nach dem Trocknen auf Ton erhielt man so 2,1 g eines grünlichen Pulvers, das ab 180° sinterte, um 190° zusammenschmolz und sich dann bei 230° zersetzte. Das grünliche Pulver wurde mit Benzol ausgekocht und von einem ungelösten schwarzbraunen Rückstand (0,2 g), der bei 360° nicht geschmolzen war, heiß filtriert. Das Filtrat wurde im Vakuum auf dem Wasserbade eingeengt und schied nach dem Erkalten 1,5 g eines gelben, festen Niederschlags aus, welcher ab 185° sinterte und bei 191—192° schmolz. (Das benzolische Filtrat hinterließ nach dem Abdampfen des Benzols noch 0,15 g einer braunen, festen Masse vom Schmelzpunkt 130—150°.)

Eine Probe des gelben, festen Niederschlags wurde nochmals aus Benzol umkristallisiert, wobei der Schmelzpunkt auf 194—195° stieg (gelbe Nadeln).

Die Substanz ist fast unlöslich in Petroläther und Alkohol, schwer löslich in Benzol, Äther und Aceton und mittelschwer löslich in Dioxan.

Analyse: 50,3 mg Subst., 66,3 mg Halogensilber
ber. für $C_{16}H_{11}ClBr_2$: Cl=8,90%, Br=40,12%
50,3 mg Subst. müssen ergeben:

$$\frac{50{,}3 \cdot 8{,}90 \cdot [AgCl]}{100 \cdot [Cl]} = 18{,}1 \text{ mg AgCl}$$

$$\frac{50{,}3 \cdot 40{,}12 \cdot [AgBr]}{100 \cdot [Br]} = \frac{47{,}4 \text{ mg AgBr}}{65{,}5 \text{ mg Halogensilber}}$$

Rohausbeute an 1-Chlor-9,10-dibrommethyl-anthracen (XXXVII): 2,1 g — 0,2 g (ungelöster schwarzbrauner Rückstand) = 1,9 g (= 20% d. Th.).

Das dunkelbraune ätherische Filtrat von (a) wurde mehrmals mit Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterblieben 28 g eines dunkelbraunen Öls.

Umsetzung von 1-Chlor-9,10-dibrommethyl-anthracen (XXXVII) mit Diäthylamin.

1 g der gelben, festen Masse (Sintern ab 185°, Schmelzen bei 191—192°) wurde mit 3 g Diäthylamin 5 Stunden auf dem Wasser-

bade unter Rückfluß erwärmt. Es trat keine Lösung ein; das feste Produkt wurde allmählich dunkelgelb und klebrig. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsgemisch mit Wasser verdünnt und mit verd. Salzsäure angesäuert, wobei alles in Lösung ging. Die grünliche salzsaure Lösung wurde mit Natronlauge alkalisch gemacht und ausgeäthert. Nach dem Trocknen der rötlichen ätherischen Lösung mit Kaliumhydroxyd und Abdestillieren des Äthers hinterblieb 1 g eines braunen Öls, das durch Reiben bald fest wurde.

Die Destillation bei 0,3 mm ergab:

1. 210—215°, 0,6 g, gelbes Öl
2. Rückstand, ca. 0,2 g.

Das destillierte gelbe Öl wurde nach 3-tägigem Stehen halbfest. Es wurde mit wenig Alkohol verrieben, und der gebildete gelbe Niederschlag abgesaugt: 0,5 g = 52% d. Th., Smp.: Sintern ab 80°, Schmelzen bei 82—83°.

Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol: Schmelzpunkt 82—83° (gelbe Nadeln).

Die Base ist schwer löslich in Alkohol, ziemlich leicht löslich in Petroläther und Aceton und leicht löslich in Äther und Benzol.

Analysen:

25,6 mg Subst., 1,67 ccm N_2 (21°, 751 mm)
41,4 mg Subst., 15,9 mg AgCl
$C_{24}H_{31}ClN_2$: ber.: N = 7,32%, Cl = 9,26%
gef.: N = 7,48%, Cl = 9,50%

Pikrat:

Beim Versetzen der ätherischen Lösung des Amins mit ätherischer Pikrinsäure fiel das Pikrat aus, das nach dem Umkristallisieren aus Methanol bei 221—222° schmolz.

Die Mischprobe mit dem Pikrat von 1-Chlor-10-diäthylaminomethyl-anthracen (Smp. 216—218°; Seite 61) ergab 207—209°; die beiden Pikrate sind also bestimmt verschieden.

Aufarbeitung des dunkelbraunen Oels durch Umsetzung mit Diäthylamin.

Von 14 g des dunkelbraunen Öls wurden die im Hochvakuum flüchtigen Anteile abdestilliert. Die Erhitzung des Kolbens erfolgte im Ölbad, wobei bei 0,5 mm Druck zwischen 70—120° Ölbadtemperatur 8 g eines fast farblosen, dünnflüssigen Öls übergingen (Äthylenbromid und bromierte Polyoxymethylene). Der Rückstand, bestehend aus 4,2 g eines braunen, dickflüssigen Öls, wurde mit 15 g Diäthylamin 5 Stunden auf dem Wasserbade unter

Rückfluß erwärmt. Nach dem Erkalten wurde die dunkelbraune, klebrige Masse mit Wasser verdünnt, mit verd. Salzsäure angesäuert und von einem ungelösten dunkelbraunen, klebrigen Rückstand (1,1 g) filtriert. Das dunkelbraune Filtrat wurde mit Natronlauge alkalisch gemacht, ausgeäthert, und die Ätherlösung mit Kaliumhydroxyd getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterblieben 3 g eines braunen Öls.

Die Destillation bei 0,3 mm ergab:

1. 80—110°, ca. 0,8 g, fast farblose Flüssigkeit;
   210—220° unter Zersetzung, ca. 0,5 g, braunes Öl
2. zersetzter Rückstand, ca. 1 g.

Die nochmalige Destillation von 1. bei 0,3 mm ergab:

1. 80—110°, 0,5 g, fast farblose Flüssigkeit
2. 110—210°, wenige Tropfen
3. 210—220° unter Zersetzung, 0,3 g, hellbraunes Öl
4. Rückstand, ca. 0,2 g.

Fraktion 1 besteht wahrscheinlich aus den Umsetzungsprodukten der nicht vollständig entfernten bromierten Polyoxymethylene mit Diäthylamin.

Eine Probe von Fraktion 3 wurde mit wenig Alkohol verrieben; die offenbar unreine Base wurde jedoch nicht fest.

Das aus Fraktion 3 in ätherischer Lösung dargestellte Pikrat schmolz nach dem Umkristallisieren aus Methanol bei 218—219°. Die Mischprobe mit dem Pikrat (Smp. 221—222°) der Base $C_{24}H_{31}ClN_2$ aus der Dibrommethylverbindung ergab 219—220°.

Die hier erhaltene Base ist also identisch mit der Base aus 1-Chlor-9,10-dibrommethyl-anthracen.

Man sieht, daß bei der Brommethylierung des α-Chloranthracens nur die Dibrommethylverbindung XXXVII entsteht; die Monobrommethylverbindung XXXVI konnte nicht nachgewiesen werden.

Berechnung der Gesamt-Ausbeute an 1-Chlor-9,10-dibrommethyl-anthracen bei der Brommethylierung des α-Chloranthracens.

1. Rohausbeute (Seite 76)	:	1,9 g
2. Aus 28 g des dunkelbraunen Öls (Seite 76) ca. 1 g rohe Diäthylaminverbindung $C_{24}H_{31}ClN_2$ (Seite 78) erhalten, entsprechend ca. 1 g 1-Chlor-9,10-dibrommethyl-anthracen	:	1,0 g
	zusammen	2,9 g
		= 31% d. Th.

1,8-Dichlor-anthracen (XIV).

A. Umsetzung von 1,8-Dichlor-anthracen mit Formaldehyd und Chlorwasserstoff.

25 g 1,8-Dichlor-anthracen[27]) wurden unter Erwärmen in 125 g Dioxan gelöst und mit 80 g Formalin (10 Mol CH_2O) und 100 g konzentrierter Salzsäure (10 Mol HCl) versetzt. Die Substanz fiel bei Zugabe von Formalin und Salzsäure teilweise wieder aus. In das Gemisch wurde auf dem Wasserbade unter Rückfluß und Turbinieren 6 Stunden Chlorwasserstoff eingeleitet. Während der Reaktion trat keine Dunkelfärbung ein, jedoch ballte sich nach

---

[27]) Schilling, B. 46, 1066 (1913):
Reduktion von 1,8-Dichlor-anthrachinon mit Zinkstaub und Ammoniak;
die Aufarbeitung erfolgte so, daß der Zinkstaub mit dem darin enthaltenen 1,8-Dichlor-anthracen durch Absaugen von dem Ammoniakwasser getrennt wurde. Nach dem Trocknen wurde der Zinkstaub mit heißem Aceton ausgezogen. Die Acetonlösung hinterließ nach dem Abdestillieren des Acetons 92% d. Th. 1,8-Dichlor-anthracen vom Schmelzpunkt 155—156°. Eine Reinigung des Produktes war nicht nötig.
Eine Probe wurde aus Benzol umkristallisiert und ergab dann farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 161—162° (Schilling: 156°).
2 g des Rohproduktes (Smp. 155—156°) wurden bei 0,3 mm destilliert:

1. 160—165°, 1,3 g, gelbe, feste Masse, Smp.: Sintern ab 150°, Schmelzen bei 153—154°
2. Rückstand, ca. 0,5 g.

Das destillierte Produkt ergab nach dem Umkristallisieren aus Benzol gelbe, grün fluoreszierende Blättchen vom Schmelzpunkt 160—161°.
Analyse: 51,8 mg Subst., 61,2 mg AgCl

$C_{14}H_8Cl_2$: ber.: Cl = 28,71%
gef.: Cl = 29,23%

Die Analyse zeigt, daß auch die gelben, grün fluoreszierenden Blättchen aus 1,8-Dichlor-anthracen bestehen.
Trotzdem ergab die Mischprobe mit den vor der Destillation aus dem Rohprodukt erhaltenen farblosen Nadeln (Smp. 161—162°): Sintern ab 144°, Schmelzen bei 150—152°, also eine Schmelzpunktserniedrigung.
Eine Erklärung für die Tatsache, daß vor der Destillation beim Umkristallisieren aus Benzol farblose Nadeln, nach der Destillation aber gelbe, grün fluoreszierende Blättchen entstehen, und daß die beiden Kristallformen eine Schmelzpunktserniedrigung von ca. 10° ergeben, konnte nicht gefunden werden.

ca. 2 Stunden der ungelöste Teil der Substanz zusammen. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsgemisch mit Wasser verdünnt, und der gelbe Niederschlag abgesaugt. Nach dem Trocknen wurde derselbe mit Äther verrieben und abgesaugt (a).

Man erhielt so 17 g einer gelben, festen Masse, die ab 140° sinterte und bei 165—175° schmolz.

0,5 g davon wurden bei 0,4 mm destilliert:

1. 172—178°, 0,4 g, gelbe, feste Masse, Smp.: Sintern ab 130°, Schmelzen 150—170°
2. Rückstand, ca. 0,1 g.

Nach dem Umkristallisieren aus Benzol ergab das destillierte Produkt gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 193—194°.

15 g des Produktes (Sintern ab 140°, Schmelzen 165—175°) wurden 2 mal aus Benzol umkristallisiert: Smp.: Sintern ab 191°, Schmelzen bei 194—195° (gelbe Nadeln); Menge: 6,6 g (= 25% d. Th.).

Eine Probe davon wurde nochmals aus Benzol umkristallisiert und zeigte dann den Schmelzpunkt 195—196° (gelbe Nadeln).

Die Substanz ist schwer löslich in Petroläther, Äther und Alkohol, mittelschwer löslich in Aceton und Benzol und ziemlich leicht löslich in Dioxan.

Analyse: 54,6 mg Subst., 80,0 mg AgCl

$C_{15}H_9Cl_3$: ber.: Cl = 36,00%
gef.: Cl = 36,24%

Später (Seite 85) wird gezeigt werden, daß die erhaltene Monochlormethylverbindung 1,8-Dichlor - 10 - chlormethyl - anthracen (XXXX) ist.

Das ätherische Filtrat von (a) hinterließ nach dem Abdestillieren des Äthers 7,5 g einer gelben, festen Masse, die ab 95° sinterte und bei 120—130° schmolz.

Umsetzung des Produktes (Sintern ab 140°, Schmelzen 165—175°) mit Diäthylamin.

1,5 g der gelben, festen Masse wurden mit 3 g Diäthylamin 5 Stunden unter Rückfluß auf dem Wasserbade erwärmt, wobei keine Lösung eintrat. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser verdünnt und mit verd. Salzsäure angesäuert. Da nur sehr wenig in Lösung ging, wurde bis zum Sieden erhitzt und von einem ungelösten gelben Rückstand heiß filtriert (a).

Das Filtrat schied beim Erkalten das Chlorhydrat als farblosen Niederschlag zum Teil wieder ab. Die salzsaure Lösung wurde nun mitsamt dem abgeschiedenen Chlorhydrat mit Natron-

lauge alkalisch gemacht, ausgeäthert, und die Ätherlösung mit Kaliumhydroxyd getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterblieben 0,8 g einer gelben, festen Masse, die ab 125° sinterte und bei 130—132° schmolz.

Die Destillation bei 0,3 mm ergab:

1. 180—182°, 0,6 g, gelbe, feste Masse, Smp.: Sintern ab 122°, Schmelzen bei 130—133°
2. Rückstand, ca. 0,1 g.

Das destillierte Produkt zeigte nach dem Umkristallisieren aus Alkohol den Schmelzpunkt 135—136° (gelbe Blättchen).

Das 1,8-Dichlor-10-diäthylaminomethyl-anthracen ist schwer löslich in Alkohol und Petroläther, ziemlich leicht löslich in Aceton und leicht löslich in Äther und Benzol.

Analyse: 29,0 mg Subst., 1,12 ccm N_2 (23°, 757 mm)
$C_{19}H_{19}Cl_2N$: ber.: N = 4,22%
gef.: N = 4,44%

Pikrat:
Beim Versetzen der ätherischen Lösung des Amins mit ätherischer Pikrinsäure fiel das Pikrat aus, das nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bei 215—216° unter Dunkelfärbung schmolz.

Chlorhydrat:
Die Base wurde mit verd. Salzsäure versetzt und bis zum Sieden erhitzt. Es bildete sich dabei ohne vorherige Lösung ein farbloser Niederschlag, der nach dem Erkalten abgesaugt und aus Alkohol umkristallisiert wurde; Schmelzpunkt: 251—252° unter Dunkelfärbung (farblose Nadeln).

Analyse: 52,8 mg Subst., 61,9 mg AgCl
$C_{19}H_{19}Cl_2N \cdot HCl$: ber.: Cl = 28,86%
gef.: Cl = 29,00%

Der in heißer Salzsäure unlösliche gelbe Rückstand von (a) sinterte ab 145° und schmolz zwischen 155—243°; Menge: 0,8 g. Er wurde mit Benzol ausgekocht, und die Benzollösung von einem ungelösten farblosen Rückstand heiß filtriert (b): 0,3 g; Smp.: Sintern ab 246°, Schmelzen bei 248—249° unter Dunkelfärbung. Nach dem Umkristallisieren aus Wasser, dem einige Tropfen verd. Salzsäure zugesetzt waren, ergab sich der Schmelzpunkt 250—251°, unter Dunkelfärbung (farblose Nadeln): Chlorhydrat!

Das benzolische Filtrat von (b) schied beim Erkalten einen aus gelben Blättchen bestehenden Niederschlag vom Schmelzpunkt 157—158° ab.
Die Mischprobe mit 1,8-Dichlor-anthracen vom Smp. 160—161° (gelbe, grün fluoreszierende Blättchen) ergab keine Schmelz-

punktserniedrigung. Die restlichen 0,5 g des in heißer Salzsäure unlöslichen Rückstandes bestehen also aus 1,8-Dichlor-anthracen.

Rohausbeute an Base: 0,8 g + 0,27 g (entsprechend 0,3 g Chlorhydrat) = 1,07 g ~ 0,95 g 1,8-Dichlor-10-chlormethyl-anthracen.

Die 1,5 g des Produktes (Sintern ab 140°, Schmelzen 165—175°) bestehen also aus:

0,95 g 1,8-Dichlor-10-chlormethyl-anthracen
und 0,5 g 1,8-Dichlor-anthracen
1,45 g

Umsetzung des Produktes (Sintern ab 95°, Schmelzen 120—130°) mit Diäthylamin.

0,5 g der gelben, festen Masse wurden mit 2 g Diäthylamin 5 Stunden unter Rückfluß auf dem Wasserbade erwärmt, wobei keine Lösung eintrat. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser verdünnt und mit verd. Salzsäure angesäuert. Da keine Lösung zu beobachten war, wurde bis zum Sieden erhitzt und von dem ungelösten dunkelgelben Rückstand heiß filtriert (a).

Das Filtrat wurde nach dem Erkalten alkalisch gemacht und ausgeäthert. Die Ätherlösung hinterließ nach dem Trocknen mit Kaliumhydroxyd und Abdestillieren des Äthers 0,03 g einer halbfesten, braunen Masse.

Das Pikrat dieser Base zeigte den gleichen Schmelzpunkt wie das Pikrat von 1,8-Dichlor-10-diäthylaminomethyl-anthracen und ergab mit diesem keine Schmelzpunktserniedrigung.
Das hier gewonnene Amin ist also ebenfalls 1,8-Dichlor-10-diäthylaminomethyl-anthracen.

Der in heißer Salzsäure unlösliche dunkelgelbe Rückstand von (a) sinterte ab 130° und schmolz bei 145—152°; Menge: 0,45 g. Durch Umkristallisieren aus Benzol stieg der Schmelzpunkt auf 157—158°.
Die Mischprobe mit 1,8-Dichlor-anthracen ergab keine Schmelzpunktserniedrigung.

Rohausbeute an Base: 0,03 g ~ 0,03 g 1,8-Dichlor-10-chlormethyl-anthracen.

Die 0,5 g des Produktes (Sintern ab 95°, Schmelzen 120—130°) bestehen also aus:

0,03 g 1,8-Dichlor-10-chlormethyl-anthracen
und 0,45 g 1,8-Dichlor-anthracen
0,48 g

Es ist ersichtlich, daß bei der Chlormethylierung des 1,8-Dichlor-anthracens nur die Monochlormethylverbindung XXXX, dagegen auch nicht in geringster Menge eine Dichlormethylverbindung XXXIX entstanden ist.

Berechnung der Gesamt-Ausbeute an 1,8-Dichlor-10-chlormethyl-anthracen bei der Chlormethylierung des 1,8-Dichlor-anthracens.

1. In den 17 g der gelben, festen Masse vom Smp.: Sintern ab 140°, Schmelzen 165—175° : 10,8 g
2. In den 7,5 g der gelben, festen Masse vom Smp.: Sintern ab 95°, Schmelzen 120—130° : 0,45 g

zusammen 11,25 g
= 38% d. Th.

Zurückgewonnenes 1,8-Dichlor-anthracen:

1. In den 17 g der gelben, festen Masse vom Smp.: Sintern ab 140°, Schmelzen 165—175° : 5,7 g
2. In den 7,5 g der gelben, festen Masse vom Smp.: Sintern ab 95°, Schmelzen 120—130° : 6,8 g

zusammen 12,5 g
= 50% d. Th.

38% 1.8-Dichlor-10-chlormethyl-anthracen + 50% Ausgangsprodukt = 88% d. Th.

Reduktion von 1,8-Dichlor-10-chlormethyl-anthracen (XXXX) mit Zinkstaub und Natronlauge.

Zu der Lösung von 12 g Natriumhydroxyd in 120 ccm Wasser wurden auf dem Wasserbade unter Rückfluß und Turbinieren zunächst 7 g Zinkstaub und dann nach und nach die Suspension von 6 g 1,8-Dichlor-10-chlormethyl-anthracen (Sintern ab 191°, Schmelzen bei 194—195°) in 90 ccm Benzol (teilweise gelöst) gegeben. Nach 6-stündigem Turbinieren wurde das erkaltete Reaktionsgemisch mit Wasser verdünnt und mit Benzol extrahiert. In dem benzolischen Auszug war ein gelber Niederschlag suspendiert, welcher abfiltriert wurde.

Das Filtrat wurde mit Wasser, verd. Salzsäure, Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet, und das Benzol im Vakuum bei Wasserbadtemperatur abdestilliert. Es hinterblieben 4,4 g einer gelben, festen Masse (Sintern ab 140°, Zusammenschmelzen bei 145—149°, Klarwerden bis 280°).

Die Destillation bei 0,4 mm ergab:

1. 180—185°, 3,5 g = 66% d. Th., gelbe, feste Masse, Smp.: Sintern ab 148°, Schmelzen bei 151—153°
2. verharzter Rückstand, ca. 0,5 g.

Eine Probe des destillierten Produktes wurde aus Aceton unter Zusatz von Wasser umkristallisiert und zeigte dann den Schmelzpunkt 156—156,5° (gelbe, glänzende Nadeln).

Das 1,8-Dichlor-10-methyl-anthracen (XXXXI) ist schwer löslich in Alkohol, Äther und Petroläther, mittelschwer löslich in Aceton, ziemlich leicht löslich in Dioxan und leicht löslich in Benzol und Schwefelkohlenstoff.

Analyse: 26,7 mg Subst., 67,4 mg CO_2, 8,8 mg H_2O
$C_{15}H_{10}Cl_2$: ber.: C = 68,97%, H = 3,86%
gef.: C = 68,85%, H = 3,69%

Der in Benzol ungelöste gelbe Niederschlag (nach dem Trocknen auf Ton: 0,6 g) wurde mit Dioxan ausgekocht und dabei von sehr wenig ungelöstem, dunklem Rückstand filtriert (etwas Zinkstaub). Die Dioxanlösung schied beim Erkalten ein gelbes, kristallines Pulver ab, das abgesaugt wurde: 0,2 g; Smp.: Sintern ab 292°, Schmelzen unter Dunkelfärbung bei 316—330°. Das Filtrat wurde mit Wasser ausgespritzt, und der gebildete hellgelbe Niederschlag abfiltriert: 0,25 g; Smp.: Sintern ab 280°, Schmelzen unter Dunkelfärbung bei 300—320°.

Das Produkt (Sintern ab 292°, Schmelzen unter Dunkelfärbung bei 316—330°) ergab nach nochmaligem Umkristallisieren aus Dioxan den Schmelzpunkt: 335—336° unter Dunkelfärbung (gelbes, kristallines Pulver).

Die Substanz ist unlöslich in Alkohol, Petroläther, Äther und Aceton und schwer löslich in Benzol, Dioxan und Schwefelkohlenstoff.

Die C,H-Bestimmung der halogenhaltigen Substanz deutet darauf hin, daß hier sicherlich bei der Reduktion eine Vereinigung von 2 Molekülen Monochlormethylverbindung unter Herausspalten von 2 Cl-Atomen stattgefunden hat (XXXXVII).

Eine Molekulargewichtsbestimmung nach Rast war infolge der Unlöslichkeit der Substanz in Campher nicht möglich.

Analyse: 30,5 mg Subst., 76,8 mg CO_2, 9,7 mg H_2O
$(C_{15}H_9Cl_2)_2$: ber.: C = 69,24%, H = 3,49%
gef.: C = 68,67%, H = 3,56%

Ausbeute an $(C_{15}H_9Cl_2)_2$: 0,2 g + 0,25 g = 0,45 g = 9% d. Th.

Barnett, Goodway und Wiltshire[28]) geben an:
für 1,8-Dichlor-10-methyl-anthracen (XXXXI) den Schmelzpunkt 153° (gelbe Nadeln; aus Alkohol);

[28]) B. 63, 472 (1930)

für 1,8-Dichlor-9-methyl-anthracen (XXXXII) den Schmelzpunkt 127° (gelbe Platten; aus Alkohol).

Das aus der Monochlormethylverbindung durch Reduktion gewonnene Produkt schmilzt bei 156—156.5° (gelbe Nadeln). Bei dem geringen Schmelzpunktsunterschied von 3° gegenüber der Methylverbindung Barnetts ergibt sich wohl einwandfrei, daß das Reduktionsprodukt $C_{15}H_{10}Cl_2$ 1,8-Dichlor-10-methyl-anthracen darstellt.

Damit ergibt sich auch die Konstitution der Monochlormethylverbindung zu 1,8-Dichlor-10-chlormethyl-anthracen.

Bromierung von 1,8-Dichlor-10-methyl-anthracen (XXXXI).

0,3 g 1,8-Dichlor-10-methyl-anthracen (Sintern ab 148°, Schmelzen bei 151—153°) wurden in 20 g Schwefelkohlenstoff gelöst, und die Lösung von 0,18 g Brom in 2 g Schwefelkohlenstoff allmählich zugegeben. Die Lösung entfärbte sich unter Bromwasserstoffentwicklung. Nach Aufhören der Bromwasserstoffentwicklung wurde der Schwefelkohlenstoff abdestilliert. Der aus gelben Nadeln bestehende Rückstand wurde mit wenig Petroläther verrieben und abgesaugt: 0,35 g = 90% d. Th.; Schmelzpunkt 203—204°.

Durch Umkristallisieren aus Benzol stieg der Schmelzpunkt auf 205—206° (gelbe, glänzende Nadeln).

Das Produkt ist schwer löslich in Petroläther und Alkohol, mittelschwer löslich in Äther und ziemlich leicht löslich in Benzol, Aceton und Dioxan.

Analyse: 57,2 mg Subst., 80,3 mg Halogensilber
ber. für $C_{15}H_9Cl_2Br$: Cl=20,86%, Br=23,51%
57,2 mg Subst. müssen ergeben:

$$\frac{57{,}2 \cdot 20{,}86 \cdot [AgCl]}{100 \cdot [Cl]} = 48{,}2 \text{ mg AgCl}$$

$$\frac{57{,}2 \cdot 23{,}51 \cdot [AgBr]}{100 \cdot [Br]} = 31{,}6 \text{ mg AgBr}$$

$$\overline{79{,}8 \text{ mg Halogensilber}}$$

Das Produkt ist also 1,8-Dichlor-10-brommethyl-anthracen (XXXXV).

Umsetzung von 1,8-Dichlor-10-methyl-anthracen (XXXXI) mit Formaldehyd und Chlorwasserstoff.

2,5 g 1,8-Dichlor-10-methyl-anthracen (Sintern ab 148°, Schmelzen bei 151—153°) wurden unter Erwärmen in 20 g Dioxan gelöst und

mit 7,6 g Formalin (10 Mol CH_2O) und 9 g konzentrierter Salzsäure (10 Mol HCl) versetzt. Die Substanz fiel bei Zugabe von Formalin und Salzsäure teilweise wieder aus. In das Gemisch wurde auf dem Wasserbade unter Rückfluß und Turbinieren 6 Stunden Chlorwasserstoff eingeleitet. Nach $^1/_2$ Stunde wurde der ungelöste Teil der Substanz ölig. Das Reaktionsgemisch wurde nach dem Erkalten mit Wasser verdünnt und mit Benzol extrahiert. Die Benzollösung wurde mehrmals mit Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Benzols im Vakuum bei Wasserbadtemperatur hinterblieben 3 g eines hellbraunen, dickflüssigen Öls.

1 g davon wurde bei 0,5 mm destilliert:

1. 190—200°, 0,6 g, gelbe, halbfeste Masse
2. verharzter Rückstand, ca. 0,3 g.

Die nochmalige Destillation von 1. bei 0,5 mm ergab:

1. 190—200°, 0,3 g, gelbe, feste Masse, Smp.: Sintern ab 70°, Schmelzen 90—110°
2. Rückstand, ca. 0,2 g.

Die Analyse des 2 mal destillierten Produktes ergab:

68,1 mg Subst., 76,8 mg AgCl

Ausgangssubstanz $C_{15}H_{10}Cl_2$: ber.: Cl = 27,17%
gef.: Cl = 27,90%

Das 2 mal destillierte Produkt wurde 3 mal aus Aceton unter Zusatz von Wasser umkristallisiert und ergab dann den sich nicht mehr verändernden Schmelzpunkt 140—145° (gelbe Nadeln).

Die Mischprobe mit 1,8-Dichlor-10-methyl-anthracen vom Smp. 156—156,5° ergab: Sintern ab 150°, Schmelzen bei 154—155°.

Die Analyse und auch die Mischprobe beweisen, daß trotz des mit dem Ausgangsprodukt nicht ganz übereinstimmenden Schmelzpunktes höchstens spurenweise Chlormethylierung eingetreten sein kann.

Umsetzung von 1,8-Dichlor-10-chlormethyl-anthracen (XXXX) mit Pyridin.

Eine kleine Menge 1,8-Dichlor-10-chlormethyl-anthracen (Sintern ab 191°, Schmelzen bei 194—195°) wurde mit überschüssigem Pyridin einige Minuten zum Sieden erhitzt. Beim Erwärmen trat zunächst Lösung ein; sofort darauf fiel aber ein gelber Niederschlag aus. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser verdünnt, wobei alles in Lösung ging. Da auch nach 1-tägigem Stehen kein Niederschlag entstanden war, wurde eingedampft, und der gelbe, feste Rückstand 3 mal aus Alkohol-Äther umgefällt: Schmelzpunkt 246—248° (gelbe Blättchen).

Die Substanz ist schwer löslich in Äther, Petroläther, Benzol und Aceton und ziemlich leicht löslich in Alkohol und Wasser.

Die Analyse beweist, daß ein quartäres Salz entstanden ist.

Analyse: 31,9 mg Subst., 1,13 ccm N_2 (24°, 755 mm)

$C_{20}H_{14}Cl_3N$: ber.: N = 3,74%

gef.: N = 4,04%

B. **Umsetzung von 1,8-Dichlor-anthracen mit Formaldehyd und Bromwasserstoff.**

5 g 1.8-Dichlor-anthracen wurden unter Erwärmen in 25 g Dioxan gelöst und mit 16 g Formalin (10 Mol CH_2O) und 43 g 38-prozentiger Bromwasserstoffsäure (10 Mol HBr) versetzt. Die Substanz fiel bei Zugabe von Formalin und Bromwasserstoffsäure teilweise wieder aus. In das Gemisch wurde auf dem Wasserbade unter Rückfluß und Turbinieren 6 Stunden Bromwasserstoff eingeleitet. Das Gemisch färbte sich im Laufe der Reaktion immer dunkler. Nach ca. 2 Stunden ballte sich der ungelöste Teil der Substanz zusammen und ging dann allmählich in ein dunkelbraunes Öl, in dem ein helleres, kristallines Pulver suspendiert war, über. Nach Beendigung der Reaktion wurde mit Wasser verdünnt, die wäßrige Flüssigkeit abgegossen, und der dunkelbraune, ölige Rückstand im Vakuumexsikkator weitgehend von dem noch anhaftenden Wasser befreit: 48 g. Der in dem dunkelbraunen, öligen Rückstand suspendierte hellere, kristalline Niederschlag wurde abgesaugt (a).

Nach dem Trocknen auf Ton erhielt man so 3,9 g eines gelben, kristallinen Pulvers, das ab 192° sinterte und bei 193—195° schmolz.

Dieses kristalline Pulver besteht aus einer Mono- und einer Dibrommethylverbindung, die durch wiederholtes Umkristallisieren aus Benzol getrennt wurden. Dabei reicherte sich die Dibrommethylverbindung immer im schwerstlöslichen Teil an, während die Monobrommethylverbindung in Benzol etwas leichter löslich war:

Beim ersten Umkristallisieren der 3,9 g aus Benzol erhielt man als schwerstlöslichen Teil 2,2 g eines aus gelben Nadeln bestehenden Produktes, das ab 195° sinterte und bei 197—198° schmolz. Das Filtrat hinterließ nach dem Abdestillieren des Benzols 1,5 g einer gelben, festen Masse, welche ab 185° sinterte und bei 197—201° schmolz (1.).

Die 2,2 g wurden zum zweiten Male aus Benzol umkristallisiert, wobei man als schwerstlöslichen Teil 0,6 g eines aus gelben Na-

deln bestehenden Produktes erhielt, welches ab 202° sinterte und bei 234—245° schmolz. Das Filtrat hinterließ nach dem Abdestillieren des Benzols 1,5 g einer gelben, festen Masse, die ab 194° sinterte und bei 200—202° schmolz (2.).

Die 0,6 g ergaben beim dritten Umkristallisieren aus Benzol 0,34 g einer aus hellgelben Nadeln bestehenden Substanz vom Schmelzpunkt 263—264°. Das Filtrat hinterließ nach dem Abdestillieren des Benzols 0,2 g einer gelben, festen Masse vom Smp. 194—196° (3.).

Man erhielt also 0,34 g eines Produktes vom Schmelzpunkt 263—264° (hellgelbe Nadeln) und aus den benzolischen Filtraten zusammen 3,2 g eines Produktes, das durch nochmaliges Umkristallisieren aus Benzol auf den Schmelzpunkt 205—206° (gelbe Nadeln) gebracht werden konnte.

Die Analyse des Produktes vom Smp. 263—264° ergab:

23,6 mg Subst., 36,3 mg Halogensilber
ber. für $C_{16}H_{10}Cl_2Br_2$: Cl=16,38%, Br=36,93%
23,6 mg Subst. müssen ergeben:

$$\frac{23{,}6 \cdot 16{,}38 \cdot [AgCl]}{100 \cdot [Cl]} = 15{,}6 \text{ mg AgCl}$$

$$\frac{23{,}6 \cdot 36{,}93 \cdot [AgBr]}{100 \cdot [Br]} = 20{,}5 \text{ mg AgBr}$$

$$36{,}1 \text{ mg Halogensilber}$$

Die Substanz ist also 1,8-Dichlor-9,10-dibrommethyl-anthracen (XXXXVI).

Dieses ist fast unlöslich in Petroläther, Äther und Alkohol, schwer löslich in Aceton und Benzol und mittelschwer löslich in Dioxan.

Die Analyse des Produktes vom Smp. 205—206° ergab:

39,0 mg Subst., 55,0 mg Halogensilber
ber. für $C_{15}H_9Cl_2Br$: Cl=20,86%, Br=23,51%
39,0 mg Subst. müssen ergeben:

$$\frac{39{,}0 \cdot 20{,}86 \cdot [AgCl]}{100 \cdot [Cl]} = 32{,}9 \text{ mg AgCl}$$

$$\frac{39{,}0 \cdot 23{,}51 \cdot [AgBr]}{100 \cdot [Br]} = 21{,}5 \text{ mg AgBr}$$

$$54{,}4 \text{ mg Halogensilber}$$

Die Mischprobe mit dem durch Bromierung aus 1,8-Dichlor-10-methyl-anthracen dargestellten 1,8-Dichlor-10-brommethyl-anthracen (XXXXV; Seite 85) ergab keine Schmelzpunktserniedri-

gung. Also ist auch das hier erhaltene Produkt 1,8-Dichlor-10-brommethyl-anthracen.

Berechnung der Ausbeuten:
1,8-Dichlor-9,10-dibrommethyl-anthracen: 0,34 g = 4% d. Th.
1,8-Dichlor-10-brommethyl-anthracen: 3,2 g (=46% d. Th.)

Das dunkelbraune, ölige Filtrat von (a) wurde mit Äther verdünnt, und die Ätherlösung mehrmals mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat und Abdestillieren des Äthers hinterblieben 41 g eines braunen Öls.

Umsetzung von 1,8-Dichlor-9,10-dibrommethyl-anthracen (XXXXVI) mit Diäthylamin.

0.2 g 1,8-Dichlor-9.10-dibrommethyl-anthracen vom Smp. 263—264° wurden mit 3 g Diäthylamin 5 Stunden auf dem Wasserbade unter Rückfluß erwärmt. Es trat weder Lösung noch Dunkelfärbung ein. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser verdünnt und mit verd. Salzsäure angesäuert. Da nur sehr wenig in Lösung ging, wurde bis zum Sieden erhitzt und von sehr wenig hellem Rückstand heiß filtriert. Das Filtrat schied beim Erkalten das Chlorhydrat in farblosen Nadeln zum Teil wieder ab. Die salzsaure Lösung wurde nun mitsamt dem abgeschiedenen Chlorhydrat mit Natronlauge alkalisch gemacht, ausgeäthert, und die Ätherlösung mit Kaliumhydroxyd getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterblieben 0.2 g (= 100% d. Th.) einer gelben, festen Masse, die noch etwas ölig war.

Dieselbe wurde mit wenig Alkohol verrieben, und der gelbe, feste Niederschlag abgesaugt: 0.1 g; Smp.: Sintern ab 95°, Schmelzen bei 99—101°.

Durch Umkristallisieren aus Alkohol stieg der Schmelzpunkt auf 100—102° (gelbes, kristallines Pulver).

Die Base ist schwer löslich in Alkohol, ziemlich leicht löslich in Petroläther und Aceton und leicht löslich in Äther und Benzol.

Analyse: 25,4 mg Subst., 1,53 ccm N_2 (24°, 759 mm)
$C_{24}H_{30}Cl_2N_2$: ber.: N = 6,72%
gef.: N = 6,91%

Pikrat:
Beim Versetzen der ätherischen Lösung des Amins mit ätherischer Pikrinsäure fiel das Pikrat aus, das nach dem Umkristallisieren aus Methanol den Zersetzungspunkt 226—227° zeigte.

Aufarbeitung des braunen Oels durch Umsetzung mit Diäthylamin.

Von 20,5 g des braunen Öls wurden die im Hochvakuum flüchtigen Anteile abdestilliert. Die Erhitzung des Kolbens erfolgte im Öl-

bad, wobei bei 0,5 mm Druck zwischen 70—120° Ölbadtemperatur 9 g eines fast farblosen, dünnflüssigen Öls übergingen (Äthylenbromid und bromierte Polyoxymethylene). Der Rückstand, bestehend aus 2,6 g eines braunen, dickflüssigen Öls, wurde mit 5 g Diäthylamin 5 Stunden auf dem Wasserbade unter Rückfluß erwärmt. Nach dem Erkalten wurde die dunkelbraune, klebrige Masse mit Wasser verdünnt, mit verd. Salzsäure angesäuert und von einem ungelösten dunkelbraunen, etwas klebrigen Rückstand (0,1 g) heiß filtriert. Das braune Filtrat wurde nach dem Erkalten mit Natronlauge alkalisch gemacht, ausgeäthert, und die Ätherlösung mit Kaliumhydroxyd getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterblieben 1,7 g eines braunen Öls.

Die Destillation bei 0,2 mm ergab:

1. 80—110°, ca. 0,7 g, fast farblose Flüssigkeit;
   180—210°, ca. 0,6 g, rötliches Öl
2. Rückstand, ca. 0,2 g.

Die nochmalige Destillation von 1. bei 0,2 mm ergab:

1. 80—110°, 0,6 g, fast farblose Flüssigkeit
2. 110—180°, wenige Tropfen
3. 180—210°, 0,5 g, rötliches Öl
4. Rückstand, ca. 0,1 g.

Fraktion 1 besteht wahrscheinlich aus den Umsetzungsprodukten der nicht vollständig entfernten bromierten Polyoxymethylene mit Diäthylamin.

Eine Probe von Fraktion 3 wurde mit wenig Alkohol verrieben; die offenbar unreine Base wurde jedoch nicht fest.

Pikrat von Fraktion 3:

Beim Versetzen der ätherischen Lösung des Amins mit ätherischer Pikrinsäure fiel das Pikrat aus. Es wurde 2 mal aus Methanol unter Zusatz von Wasser umkristallisiert und ergab dann den sich nicht mehr verändernden Smp.: Sintern ab 188°, Schmelzen unter Dunkelfärbung bei 190—195°.

Die Mischprobe mit dem Pikrat von 1,8-Dichlor-10-diäthylaminomethyl-anthracen (Smp.: 215—216° unter Dunkelfärbung; Seite 81) ergab: Sintern ab 200°, Schmelzen unter Dunkelfärbung bei 203—205°.

Die Mischprobe mit dem Pikrat der Base aus 1,8-Dichlor-9,10-dibrommethyl-anthracen (Zersetzungspunkt 226—227°) ergab: Sintern ab 192°, Schmelzen unter Dunkelfärbung bei 196—198°.

Analyse des Pikrats:

28,1 mg Subst., 2,41 ccm N_2 (23°, 756 mm)

$C_{19}H_{19}Cl_2N \cdot C_6H_3O_7N_3$: ber.: N = 9,99%

gef.: N = 9,84%

Die Analyse des Pikrats beweist, daß das hier erhaltene unreine Amin identisch ist mit der Base aus 1,8-Dichlor-10-brommethyl-anthracen.

Berechnung der Gesamt-Ausbeute an Mono- und Dibrommethylverbindung bei der Brommethylierung des 1,8-Dichlor-anthracens.

I. 1,8-Dichlor-9,10-dibrommethyl-anthracen (Seite 89) : 0,34 g = 4% d. Th.

II. 1,8-Dichlor-10-brommethyl-anthracen:

1. 3,9 g (gelbes, kristallines Pulver vom Smp.: Sintern ab 192°, Schmelzen bei 193—195°; Seite 87) — 0,34 g (Dibrommethylverbindung) = 3,56 g Rohausbeute : 3,56 g
2. Aus 41 g des braunen Öls (Seite 89) ca. 1,2 g rohe Diäthylaminverbindung $C_{19}H_{19}Cl_2N$ (Seite 90) erhalten, entsprechend ca. 1,2 g 1,8-Dichlor-10-brommethyl-anthracen : 1,2 g

4,76 g = 69% d. Th.

73% d. Th.

1,5-Dichlor-anthracen (XV).

A. **Umsetzung von 1,5-Dichlor-anthracen mit Formaldehyd und Chlorwasserstoff.**

1. Versuch, mit Dioxan:

4 g 1,5-Dichlor-anthracen[29]) wurden unter Erwärmen in 30 g Dioxan gelöst und mit 12,8 g Formalin (10 Mol CH_2O) und 16 g konzentrierter Salzsäure (10 Mol HCl) versetzt. Die Substanz fiel bei Zugabe von Formalin und Salzsäure zum großen Teil wieder aus. In das Gemisch wurde auf dem Wasserbade unter Rückfluß

[29]) Schilling, B. 46, 1066 (1913):
Reduktion von 1,5-Dichlor-anthrachinon mit Zinkstaub und Ammoniak;
die Reinigung des Rohproduktes erfolgte durch Umkristallisieren aus Aceton unter Zusatz von Wasser: Schmelzpunkt 185—186°.
Durch Umkristallisieren aus Benzol konnte das 1,5-Dichlor-anthracen in gelben, grünlich fluoreszierenden Nadeln vom Schmelzpunkt 186—187° erhalten werden (Schilling: 185°).

und Turbinieren 6 Stunden Chlorwasserstoff eingeleitet, wobei keine sichtbare Veränderung eintrat. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser verdünnt, und der gelbe Niederschlag abgesaugt: 4 g; Smp.: Sintern ab 177°, Schmelzen bei 180—181°.

Eine Probe davon wurde aus Aceton unter Zusatz von Wasser umkristallisiert und zeigte dann den Schmelzpunkt 185—186°.
Die Mischprobe mit 1,5-Dichlor-anthracen ergab keine Schmelzpunktserniedrigung.

Zurückgewonnenes Ausgangsprodukt: 100% d. Th.

2. Versuch, mit Benzol:

4 g 1,5-Dichlor-anthracen wurden unter Erwärmen in 30 g Benzol gelöst und mit 12,8 g Formalin (10 Mol CH_2O) und 16 g konzentrierter Salzsäure (10 Mol HCl) versetzt. Die Substanz blieb bei Zugabe von Formalin und Salzsäure zum größten Teil in dem Benzol gelöst. Es wurde 6 Stunden lang Chlorwasserstoff unter Rückfluß und Turbinieren auf dem Wasserbade eingeleitet. Dabei trat keine sichtbare Veränderung ein. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser verdünnt, und der aus gelben Nadeln bestehende Niederschlag abgesaugt: 3,3 g; Schmelzpunkt 185—186°.

Von dem aus einer gelben Benzollösung und Wasser bestehenden Filtrat wurde die Benzolschicht abgetrennt. Dieselbe hinterließ nach dem Abdampfen des Lösungsmittels 0,6 g einer gelben, festen Masse, welche ab 178° sinterte und bei 181—182° schmolz. Nach dem Umkristallisieren aus Aceton unter Zusatz von Wasser: Smp. 185—186°.
Die Mischprobe mit 1,5-Dichlor-anthracen ergab keine Schmelzpunktserniedrigung.

Zurückgewonnenes Ausgangsprodukt: 3,9 g = 98% d. Th.

B. **Umsetzung von 1,5-Dichlor-anthracen mit Formaldehyd und Bromwasserstoff.**

5 g 1,5-Dichlor-anthracen wurden unter Erwärmen in 40 g Dioxan gelöst und mit 16 g Formalin (10 Mol CH_2O) und 43 g 38%-iger Bromwasserstoffsäure (10 Mol HBr) versetzt. Die Substanz fiel bei

---

2 g des 1,5-Dichlor-anthracens wurden bei 0,4 mm destilliert:
1. 180—185°, 1,4 g, gelbe, feste Masse, Smp.: Sintern ab 85°, Schmelzen 140—165°
2. Rückstand, ca. 0,5 g.

Das destillierte Produkt konnte durch Umkristallisieren aus Aceton wieder auf den Schmelzpunkt 185—186° gebracht werden; es ist jedoch ersichtlich, daß die Destillation im Hochvakuum zur Reinigung des 1,5-Dichlor-anthracens ungeeignet ist.

Zugabe von Formalin und Bromwasserstoffsäure zum großen Teil wieder aus. In das Gemisch wurde auf dem Wasserbade unter Rückfluß und Turbinieren 6 Stunden Bromwasserstoff eingeleitet. Das Gemisch färbte sich im Laufe der Reaktion immer dunkler. Nach ca. $1^1/_2$ Stunden ballte sich der ungelöste Teil der Substanz zusammen und ging dann allmählich in ein dunkelbraunes Öl, in dem ein helleres, kristallines Pulver suspendiert war, über. Nach Beendigung der Reaktion wurde mit Wasser verdünnt, die wäßrige Flüssigkeit abgegossen, und der dunkelbraune, ölige Rückstand im Vakuumexsikkator weitgehend von dem noch anhaftenden Wasser befreit: 60 g. Der in dem dunkelbraunen, öligen Rückstand suspendierte hellere, kristalline Niederschlag wurde abgesaugt (a).

Nach dem Trocknen auf Ton erhielt man so 4,4 g eines grünlich-gelben, kristallinen Pulvers, das noch etwas ölig war. Dasselbe wurde mit Benzol ausgekocht und von einem ungelösten dunkelgrünen Rückstand (0,09 g; bei 360° nicht geschmolzen) heiß filtriert. Das benzolische Filtrat hinterließ nach dem Abdestillieren des Benzols im Vakuum auf dem Wasserbade 3,3 g einer gelben, festen Masse, die ab 160° sinterte und bei 240—243° unter Dunkelfärbung schmolz. (Der Verlust von 1 g erklärt sich dadurch, daß das Rohprodukt noch etwas ölig war; das Öl ging offenbar bei dem Abdampfen des Benzols im Vakuum mit fort.)
Eine Probe davon zeigte nach 2 maligem Umkristallisieren aus Benzol den Zersetzungspunkt 280—281° (hellgelbe Nädelchen).

Das Produkt ist fast unlöslich in Petroläther, Äther, Alkohol und Aceton, schwer löslich in Benzol und mittelschwer löslich in Dioxan.

Analyse: 45,0 mg Subst., 68,8 mg Halogensilber
ber. für $C_{16}H_{10}Cl_2Br_2$: Cl=16,38%, Br=36,93%
45,0 mg Subst. müssen ergeben:

$$\frac{45{,}0 \cdot 16{,}38 \cdot [AgCl]}{100 \cdot [Cl]} = 29{,}8 \text{ mg AgCl}$$

$$\frac{45{,}0 \cdot 36{,}93 \cdot [AgBr]}{100 \cdot [Br]} = 39{,}1 \text{ mg AgBr}$$

$$\frac{}{68{,}9 \text{ mg Halogensilber}}$$

Rohausbeute an 1,5 - Dichlor - 9,10 - dibrommethyl - anthracen (XXXXVIII): 3,3 g (Sintern ab 160°, Schmelzen unter Dunkelfärbung bei 240—243°) = 38% d. Th.

Das dunkelbraune, ölige Filtrat von (a) wurde mit Äther verdünnt, und die Ätherlösung mehrmals mit Wasser gewaschen.

Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat und Abdestillieren des Äthers hinterblieben 53 g eines braunen Öls.

Umsetzung von 1,5-Dichlor-9,10-dibrommethyl-anthracen (XXXXVIII) mit Diäthylamin.

1,5 g der gelben, festen Masse (Sintern ab 160°, Schmelzen unter Dunkelfärbung bei 240—243°) wurden mit 4 g Diäthylamin 5 Stunden auf dem Wasserbade unter Rückfluß erwärmt. Es trat keine Lösung ein; das Diäthylamin färbte sich allmählich hellbraun. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser verdünnt und mit verd. Salzsäure angesäuert, wobei nur teilweise Lösung eintrat. Deshalb wurde bis zum Sieden erhitzt und heiß filtriert (der Filterrückstand bestand nur aus wenig Verunreinigung). Das Filtrat schied beim Erkalten das Chlorhydrat als hellen Niederschlag zum Teil wieder ab. Die salzsaure Lösung wurde nun mitsamt dem abgeschiedenen Chlorhydrat mit Natronlauge alkalisch gemacht, ausgeäthert, und die Ätherlösung mit Kaliumhydroxyd getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterblieb eine gelbe, feste Masse, welche ab 145° sinterte und bei 148—149° schmolz; Menge: 1,1 g = 76% d. Th.

Die Destillation bei 0,3 mm ergab:

1. 200—205°, 0,7 g, gelbe, feste Masse, Smp.: Sintern ab 125°, Schmelzen bei 135—138°
2. Rückstand, ca. 0,2 g.

Nach dem Umkristallisieren aus Aceton unter Zusatz von Wasser schmolz das destillierte Produkt bei 153—154° (hellgelbe Nadeln).

Die Base ist schwer löslich in Alkohol, mittelschwer löslich in Aceton, ziemlich leicht löslich in Petroläther und leicht löslich in Äther und Benzol.

Analyse: 28,6 mg Subst., 1,75 ccm N_2 (24°, 755 mm)

$C_{24}H_{30}Cl_2N_2$: ber.: N = 6,72%
gef.: N = 6,99%

Pikrat:

Beim Versetzen der ätherischen Lösung des Amins mit ätherischer Pikrinsäure fiel das Pikrat aus. Es wurde mit warmem Alkohol verrieben und zeigte dann den Zersetzungspunkt 241—242°.

Chlorhydrat:

Die Base wurde mit verd. Salzsäure versetzt und bis zur Lösung erhitzt. Beim Erkalten fiel das Chlorhydrat aus. Es wurde aus Wasser, dem einige Tropfen verd. Salzsäure zugesetzt waren, umkristallisiert und ergab dann den Zersetzungspunkt 316—318° (farblose Blättchen).

Aufarbeitung des braunen Oels durch Umsetzung mit Diäthylamin.

Von 26,5 g des braunen Öls wurden die im Hochvakuum flüchtigen Anteile abdestilliert. Die Erhitzung des Kolbens erfolgte im Ölbad, wobei bei 0,5 mm Druck zwischen 70—120° Ölbadtemperatur 15,5 g eines fast farblosen, dünnflüssigen Öls übergingen (Äthylenbromid und bromierte Polyoxymethylene). Der Rückstand, bestehend aus 2,6 g eines braunen, dickflüssigen Öls, wurde mit 5 g Diäthylamin 5 Stunden auf dem Wasserbade unter Rückfluß erwärmt. Nach dem Erkalten wurde die dunkelbraune, klebrige Masse mit Wasser verdünnt, mit verd. Salzsäure angesäuert und von einem ungelösten braunen, etwas klebrigen Rückstand (0,1 g) heiß filtriert. Das braune Filtrat schied beim Erkalten wenig hellen Niederschlag ab. Die salzsaure Lösung wurde nun mitsamt dem gebildeten Niederschlag alkalisch gemacht, ausgeäthert, und die Ätherlösung mit Kaliumhydroxyd getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterblieben 2 g eines braunen Öls.

Die Destillation bei 0,4 mm ergab:

1. 80—110°, ca. 0,4 g, fast farblose Flüssigkeit;
   200—210°, ca. 0,4 g, rötliches Öl
2. verharzter Rückstand, ca. 0,5 g.

Die nochmalige Destillation von 1. bei 0,4 mm ergab:

1. 80—110°, 0,3 g, fast farblose Flüssigkeit
2. 110—200°, wenige Tropfen
3. 200—210°, 0,3 g, rötliches Öl
4. Rückstand, ca. 0,1 g.

Fraktion 1 besteht wahrscheinlich aus den Umsetzungsprodukten der nicht vollständig entfernten bromierten Polyoxymethylene mit Diäthylamin.

Eine Probe von Fraktion 3 wurde mit wenig Alkohol verrieben; die offenbar unreine Base wurde jedoch nicht fest.

Pikrat von Fraktion 3:
Beim Versetzen der ätherischen Lösung des Amins mit ätherischer Pikrinsäure fiel das Pikrat aus. Es wurde mit warmem Alkohol verrieben und ergab dann den Smp.: Sintern ab 190°, Schmelzen unter Dunkelfärbung bei 195—198°.

Die Mischprobe mit dem Pikrat der Base aus 1,5-Dichlor-9,10-dibrommethyl-anthracen (Zersetzung bei 241—242°) ergab: Sintern ab 200°, Zersetzung bei 230—232°.

Analyse des Pikrats:

27,8 mg Subst., 2,45 ccm N_2 (19°, 758 mm)

$C_{19}H_{19}Cl_2N \cdot C_6H_3O_7N_3$: ber.: N = 9,99%

$C_{24}H_{30}Cl_2N_2 \cdot 2\,C_6H_3O_7N_3$: ber.: N = 12,80%

gef.: N = 10,28%

Es ist also nicht mit Sicherheit zu entscheiden, ob das hier erhaltene unreine Amin mit der Base aus 1,5-Dichlor-9,10-dibrommethyl-anthracen übereinstimmt, oder ob es sich um die Base aus einer Monobrommethylverbindung IL handelt; die Analyse des Pikrats, das jedoch auch noch unrein ist, weist vielleicht eher auf das letztere hin. (Unter dieser Annahme würde sich die Ausbeute an Monobrommethylverbindung bei der Brommethylierung des 1,5-Dichlor-anthracens zu ungefähr 12% d. Th. berechnen. Es sei jedoch ausdrücklich darauf hingewiesen, daß eine Monobrommethylverbindung in Substanz nicht gefaßt werden konnte.)

1,2-Benzanthracen (XVI).

A. Umsetzung von 1,2-Benzanthracen mit Formaldehyd und Chlorwasserstoff.

20 g 1,2-Benzanthracen[30]) wurden unter Erwärmen in 100 g Dioxan gelöst und mit 69,2 g Formalin (10 Mol CH_2O) und 85 g konzentrierter Salzsäure (10 Mol HCl) versetzt. Die Substanz fiel bei Zugabe von Formalin und Salzsäure teilweise wieder aus. In das Gemisch wurde auf dem Wasserbade unter Rückfluß und Turbinieren 6 Stunden Chlorwasserstoff eingeleitet. Im Laufe der Reaktion trat allmählich Braunfärbung unter Bildung einer bröcklichen Abscheidung ein. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsgemisch mit Wasser verdünnt, und der braune Niederschlag abgesaugt. Derselbe wurde auf Ton getrocknet, mit Äther verrieben, und das gebildete graugelbe Pulver durch Absaugen von der braunen ätherischen Lösung getrennt (a).

---

[30]) Barnett und Matthews, Chemical News 130, 339 (1925): Reduktion von 1,2-Benzanthrachinon mit Zinkstaub und Ammoniak; die Reinigung des Rohproduktes erfolgte durch Umkristallisieren aus Eisessig: Schmelzpunkt 157—159°.

2 g 1,2-Benzanthracen wurden bei 0,2 mm destilliert:

1. 195—210° (Hauptmenge 202—206°), 1,8 g, braune, glasige Masse, Smp. 142—144°
2. dunkler Rückstand, ca. 0,1 g.

Die Destillation im Hochvakuum ist also zur Reinigung des 1,2-Benzanthracens ungeeignet.

Das graugelbe Pulver sinterte ab 184° und schmolz bei 185—187°; Menge: 15,5 g. Es wurde mit Benzol ausgekocht, und die Benzollösung von einem ungelösten, fast farblosen Rückstand (0,6 g; Smp.: 365—370° unter Dunkelfärbung) heiß filtriert. Das Filtrat schied beim Erkalten 8,5 g eines graugelben Niederschlags vom Schmelzpunkt 190—192° ab. Die Mutterlauge hinterließ nach dem Abdestillieren des Benzols noch 5,5 g eines hellbraunen Pulvers vom Schmelzpunkt 182—184°.

Eine Probe des graugelben Niederschlags vom Smp. 190—192° wurde nochmals aus Benzol umkristallisiert und zeigte dann den Schmelzpunkt 191—193° (hellgelbe Nädelchen).

Die Substanz ist fast unlöslich in Petroläther und Alkohol, mittelschwer löslich in Äther und ziemlich leicht löslich in Benzol und Dioxan.

Analyse: 156,3 mg Subst., 82,0 mg AgCl
$C_{19}H_{13}Cl$: ber.: Cl = 12,82%
gef.: Cl = 12,98%

Später (Seite 101) wird gezeigt werden, daß die erhaltene Monochlormethylverbindung 10-Chlormethyl-1,2-benzanthracen (L) ist.

Ausbeute an 10-Chlormethyl-1,2-benzanthracen:
8,5 g (Smp. 190—192°) + 5,5 g (Smp. 182—184°) = 14 g (= 58% d. Th.).

Es wurde versucht, 1 g 10-Chlormethyl-1,2-benzanthracen im Hochvakuum zu destillieren. Unter 0,5 mm Druck ging jedoch um 220° nur wenig einer zersetzten, braunen Masse über; im Kolben blieb eine zersetzte, dunkle Masse zurück.

Der in Benzol unlösliche, fast farblose Rückstand (Smp.: 365—370° unter Dunkelfärbung) ergab nach dem Umkristallisieren aus Dioxan unter Zusatz von Wasser ein halogenfreies, farbloses Pulver, welches bei 365—370° unter Dunkelfärbung schmolz.

Die C,H-Bestimmung beweist, daß hier ein Kohlenwasserstoff LI vorliegt, dessen Entstehung man sich so erklären kann, daß 1 Molekül Monochlormethylverbindung sich mit 1 Molekül 1,2-Benzanthracen unter Abspaltung von HCl verbunden hat. Es sind also 2 Moleküle 1,2-Benzanthracen durch eine CH_2-Brücke verbunden.

Eine Molekulargewichtsbestimmung nach Rast war infolge der Unlöslichkeit der Substanz in Campher nicht möglich.

Analyse: 28,6 mg Subst., 99,1 mg CO_2, 14,0 mg H_2O
$C_{37}H_{24}$: ber.: C = 94,83%, H = 5,17%
gef.: C = 94,50%, H = 5,48%

Der Kohlenwasserstoff ist unlöslich in Alkohol, Äther, Aceton und Benzol und schwer löslich in Dioxan.
Ausbeute an $C_{37}H_{24}$: 0,6 g = 3% d. Th.

Das braune ätherische Filtrat von (a) wurde mit Wasser, verd. Sodalösung, Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterblieben 8 g einer zähflüssigen, braunen Masse.

Es wurde versucht, 2 g davon im Hochvakuum zu destillieren. Unter 0,2 mm Druck ging jedoch um 230° unter Zersetzung nur wenig einer braunen, verharzten Masse über; im Kolben blieb eine zersetzte, dunkle Masse zurück.

Eine weitere Probe der zähflüssigen, braunen Masse wurde mit Alkohol verrieben, und der gebildete braune Niederschlag abgesaugt; Smp.: Sintern ab 70°, Zersetzung bei 80°. Beim Versuch, diesen Niederschlag aus Benzol unter Zusatz von Petroläther umzukristallisieren, konnte als Ausfällung nur ein braunes Öl erhalten werden.

Umsetzung von 10-Chlormethyl-1,2-benzanthracen (L) mit Diäthylamin.

2 g des graugelben Pulvers vom Smp. 190—192° wurden mit 5 g Diäthylamin 5 Stunden unter Rückfluß auf dem Wasserbade erwärmt. Es trat keine Lösung ein; das feste Produkt wurde allmählich dunkler und klebrig. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser verdünnt und mit verd. Salzsäure angesäuert. Da keine Lösung eintrat, wurde bis zum Sieden erhitzt und heiß filtriert (der Filterrückstand bestand nur aus wenig Verunreinigung). Das Filtrat schied beim Erkalten das Chlorhydrat als farblosen Niederschlag wieder ab. Nach Kühlung in Eis wurde das Chlorhydrat abgesaugt: 2,2 g. (Das salzsaure Filtrat ergab nach dem alkalischen Ausäthern und Abdestillieren des Äthers nur ca. 3 Tropfen eines hellbraunen Öls). Das Chlorhydrat wurde nun mit Natronlauge und Äther geschüttelt, wobei die freigemachte Base vollständig in den Äther ging. Die Ätherlösung hinterließ nach dem Trocknen mit Kaliumhydroxyd und Abdestillieren des Äthers 1,7 g eines hellbraunen, dickflüssigen Öls.

Die Destillation bei 0,3 mm ergab:

1. 216—224°, 1,3 g, gelbes, dickflüssiges Öl
2. Rückstand, ca. 0,2 g.

Das gelbe, dickflüssige Öl wurde mit wenig Alkohol verrieben, und der gebildete fast farblose Niederschlag abgesaugt: 1,1 g = 48% d. Th.; Schmelzpunkt 81—83°.

Durch Umkristallisieren aus Alkohol stieg der Schmelzpunkt auf 82—84° (fast farblose Nädelchen).

Das 10-Diäthylaminomethyl-1,2-benzanthracen ist schwer löslich in Alkohol und Petroläther und leicht löslich in Äther, Aceton und Benzol.

Analyse: 29,3 mg Subst., 1,12 ccm N_2 (22°, 764 mm)
$C_{23}H_{23}N$: ber.: N = 4,47%
gef.: N = 4,45%

Pikrat:
Beim Versetzen der ätherischen Lösung des Amins mit ätherischer Pikrinsäure fiel das Pikrat aus, das nach dem Umkristallisieren aus Alkohol den Schmelzpunkt 218—219° zeigte.

Chlorhydrat:
Die Base wurde mit verd. Salzsäure versetzt und bis zur Lösung erhitzt. Beim Erkalten fiel das Chlorhydrat aus, das nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bei 229—230° schmolz (farbloses, amorphes Pulver).

Analyse: 83,2 mg Subst., 34,2 mg AgCl
$C_{23}H_{23}N \cdot HCl$: ber.: Cl = 10,14%
gef.: Cl = 10,17%

Umsetzung der zähflüssigen, braunen Masse mit Diäthylamin.

2 g der zähflüssigen, braunen Masse wurden mit 5 g Diäthylamin 5 Stunden unter Rückfluß auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten wurde das braune, klebrige Reaktionsgemisch mit Wasser verdünnt, mit verd. Salzsäure angesäuert und von einem ungelösten braunen, klebrigen Rückstand (weniger als 0,1 g) filtriert. Das Filtrat wurde mit Natronlauge alkalisch gemacht, ausgeäthert, und die Ätherlösung mit Kaliumhydroxyd getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterblieben 2 g eines braunen Öls, das bei 0,2 mm destilliert wurde:

1. 220—240° (Hauptmenge 220—230°; ab 240° Zersetzung), 0,7 g, hellbraunes, dickflüssiges Öl
2. zersetzter Rückstand, ca. 1 g.

Eine Probe des destillierten Öls wurde mit wenig Alkohol verrieben; die Base wurde jedoch nicht fest.

Analyse des destillierten Öls:
26,8 mg Subst., 1,08 ccm N_2 (23°, 764 mm)
$C_{23}H_{23}N$: ber.: N = 4,47%
gef.: N = 4,67%

Pikrat:
Beim Versetzen der ätherischen Lösung der Base mit ätherischer Pikrinsäure fiel das Pikrat aus; Smp.: Sintern ab 100°, langsames Zusammenschmelzen bis 190°. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol sinterte es ab 110° und schmolz zwischen 140—170°.

Es wurde auch versucht, aus der Base durch Umsetzung mit verd. Salzsäure das Chlorhydrat darzustellen. Es zeigte sich jedoch, im Gegensatz zu dem vorhergehenden Versuch, daß beim Erhitzen des hellbraunen, dickflüssigen Öls mit verd. Salzsäure Trübung eintrat (Hydrolyse), während beim Abkühlen eine klare Lösung entstand, aus der auch bei Eiskühlung kein Chlorhydrat ausfiel.

Da sowohl bei dem Pikrat als auch bei dem Chlorhydrat Unterschiede gegenüber dem Amin im vorhergehenden Versuch (Seite 99) bestehen, ist nicht zu entscheiden, ob dieses Amin mit 10-Diäthylaminomethyl-1,2-benzanthracen identisch ist, und die Unterschiede nur durch die Unreinheit des Amins bedingt sind, oder ob es sich vielleicht hier um die Base aus einer isomeren Monochlormethylverbindung handelt.

Man sieht, daß das 1,2-Benzanthracen nur monochlormethyliert wird; eine Dichlormethylverbindung konnte nicht nachgewiesen werden.

Berechnung der Gesamt-Ausbeute an 10-Chlormethyl-1,2-benzanthracen und Kohlenwasserstoff $C_{37}H_{24}$ bei der Chlormethylierung des 1,2-Benzanthracens.

I. 10-Chlormethyl-1,2-benzanthracen:
15,5 g (graugelbes Pulver vom Smp.: Sintern ab 184°, Schmelzen bei 185—187°; Seite 97)
— 0,6 g (Kohlenwasserstoff $C_{37}H_{24}$)
= 14,9 g = 61% d. Th.

II. Kohlenwasserstoff $C_{37}H_{24}$ vom Smp. 365—370°:
(Seite 97) : 0,6 g = 3% d. Th.

64% d. Th.

Oxydation von 10-Chlormethyl-1,2-benzanthracen (L) mit Chromsäure in Eisessig.

2,5 g des graugelben Pulvers vom Smp. 190—192° wurden mit 250 ccm Eisessig unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, wobei nur teilweise Lösung eintrat. Dazu wurde nach und nach die warme Lösung von 4 g Chromsäure in wenig Eisessig gegeben. Die gebildete dunkelgrüne, klare Lösung wurde nach dem Erkalten in viel Wasser gegossen, wobei eine milchige Trübung entstand. Nun

wurde ausgeäthert (die Trübung ging vollständig in den Äther), und die Ätherlösung mit verd. Sodalösung und Wasser gewaschen (die gelbe Sodalösung ergab beim Ansäuern nur eine Trübung). Nach dem Trocknen der Ätherlösung mit Natriumsulfat und Abdestillieren des Äthers hinterblieb eine gelbe, halbfeste Masse. Dieselbe wurde mit wenig Äther verrieben, und der gebildete tiefgelbe Niederschlag abfiltriert (a): 0,4 g; Smp.: Sintern ab 161°, Schmelzen bei 163—165° (halogenfrei).
Nach dem Umkristallisieren aus Eisessig: Smp. 167—168°.
Das Produkt ergab beim Kochen mit Zinkstaub und Natronlauge Rotfärbung.
Die Mischprobe mit 1,2-Benzanthrachinon (LIV) vom Smp. 167—168° ergab keine Schmelzpunktserniedrigung.

Das ätherische Filtrat von (a) hinterließ nach dem Abdestillieren des Äthers 0,2 g einer gelben, halbfesten Masse. Es wurde versucht, durch Verreiben mit sehr wenig Äther auch hieraus noch einen festen Niederschlag zu gewinnen; das Produkt blieb jedoch ölig. Auch dieses Produkt ergab beim Kochen mit Zinkstaub und Natronlauge Rotfärbung.

Die Tatsache, daß die Monochlormethylverbindung bei der Oxydation in 1,2-Benzanthrachinon übergeht, beweist, daß sich die Chlormethylgruppe nur in 9- oder 10-Stellung befinden kann. Aus der Tatsache, daß sowohl bei α-Chloranthracen (Seite 66) als auch bei 1,8-Dichlor-anthracen (Seite 85) die Chlormethylgruppe in 10-Stellung eintritt, kann man schließen, daß dies sicher auch bei 1,2-Benzanthracen erfolgt.
Die Monochlormethylverbindung ist also: 10-Chlormethyl-1,2-benzanthracen (L).

Reduktion von 10-Chlormethyl-1,2-benzanthracen (L) mit Zinkstaub und Natronlauge.

Zu der Lösung von 11 g Natriumhydroxyd in 110 ccm Wasser wurden auf dem Wasserbade unter Rückfluß und Turbinieren zunächst 6 g Zinkstaub und dann nach und nach die Suspension von 5 g 10-Chlormethyl-1,2-benzanthracen in 75 ccm Benzol (teilweise gelöst) gegeben. Nach 6-stündigem Turbinieren wurde das erkaltete Reaktionsgemisch mit Wasser verdünnt und mit Benzol extrahiert. In dem benzolischen Auszug war ein fast farbloser Niederschlag suspendiert, welcher abfiltriert wurde.

Das Filtrat wurde mit Wasser, verd. Salzsäure, Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet, und das Benzol im Vakuum bei Wasserbadtemperatur abdestilliert. Es hinterblieben 3,6 g einer hellbraunen, festen Masse (Sintern ab 115°, Schmelzen 120—170°; halogenfrei).

Die Destillation bei 0,4 mm ergab:

1. 220—225°, 2,2 g = 50% d. Th., gelbe, feste Masse, Smp.: Sintern ab 133°, Schmelzen bei 136—138°
2. verharzter Rückstand, ca. 1 g.

Eine Probe des destillierten Produktes wurde aus Aceton unter Zusatz von Wasser umkristallisiert und zeigte dann den Schmelzpunkt 140—141° (gelbe Nädelchen).

Die Substanz ist schwer löslich in Alkohol, Petroläther und Äther, ziemlich leicht löslich in Aceton und Dioxan und leicht löslich in Benzol und Schwefelkohlenstoff.

Analyse: 30,2 mg Subst., 103,9 mg CO_2, 15,1 mg H_2O
$C_{19}H_{14}$: ber.: C = 94,17%, H = 5,83%
gef.: C = 93,83%, H = 5,59%

Das Produkt ist also 10-Methyl-1,2-benzanthracen (LII).

Der in Benzol ungelöste, fast farblose Niederschlag (nach dem Trocknen auf Ton: 0,6 g) wurde mit Dioxan ausgekocht, dabei von sehr wenig ungelöstem, dunklem Rückstand (etwas Zinkstaub) heiß filtriert, und das Filtrat bis zur beginnenden Trübung mit Wasser versetzt. Das beim Erkalten ausgeschiedene schwach gelbe, amorphe Pulver war halogenfrei und zeigte den Schmelzpunkt 292—294°; Menge: 0,5 g = 12% d. Th. (Das Filtrat von diesem Niederschlag gab beim Ausspritzen mit Wasser nur eine Trübung.)

Das Produkt ist fast unlöslich in Alkohol, Äther, Petroläther und Aceton, schwer löslich in Benzol und Schwefelkohlenstoff und mittelschwer löslich in Dioxan.

Sowohl die C,H-Bestimmung als auch die Molekulargewichtsbestimmung der halogenfreien Substanz deuten darauf hin, daß hier sicherlich bei der Reduktion eine Vereinigung von 2 Molekülen Monochlormethylverbindung unter Herausspalten von 2 Cl-Atomen erfolgt ist (LVI).

Analyse: 30,5 mg Subst., 105,6 mg CO_2, 14,9 mg H_2O
$(C_{19}H_{13})_2$: ber.: C = 94,57%, H = 5,43%
gef.: C = 94,43%, H = 5,47%

Molekulargewichtsbestimmung nach Rast:
27,5 mg Subst., 456,9 mg Campher, $\triangle$ = 5,3°
$(C_{19}H_{13})_2$: ber.: 482,2
gef.: 454,2

Bromierung von 10-Methyl-1,2-benzanthracen (LII).

0,2 g 10-Methyl-1,2-benzanthracen (Sintern ab 133°, Schmelzen bei 136—138°) wurden in 5 g Schwefelkohlenstoff gelöst und mit

der Lösung von 0,13 g Brom in 2 g Schwefelkohlenstoff versetzt. Die Lösung entfärbte sich unter Bromwasserstoffentwicklung und schied nach ca. $^1/_2$ Stunde einen aus graugelben Nadeln bestehenden Niederschlag ab. Der Niederschlag wurde abgesaugt (a): 0,15 g; Zersetzungspunkt 197—198°.

Nach dem Umkristallisieren aus Benzol: Zersetzungspunkt 197—198° (gelbe Nadeln).

Die Substanz ist fast unlöslich in Petroläther und Alkohol, schwer löslich in Äther, mittelschwer löslich in Benzol und ziemlich leicht löslich in Dioxan und Schwefelkohlenstoff.

Analyse: 47,1 mg Subst., 27,8 mg AgBr
$C_{19}H_{13}Br$: ber.: Br = 24,89%
gef.: Br = 25,12%

Das Produkt ist also 10-Brommethyl-1,2-benzanthracen (LV).

Das Filtrat von (a) hinterließ nach dem Abdestillieren des Schwefelkohlenstoffs 0,1 g einer dunkelgelben, festen Masse vom Zersetzungspunkt 174—176°. Nach dem Umkristallisieren aus Benzol: 0,05 g; Zersetzungspunkt 197—198°.

Gesamtausbeute an 10-Brommethyl-1,2-benzanthracen:
0,15 g + 0,05 g = 0,2 g = 74% d. Th.

Umsetzung von 10-Methyl-1,2-benzanthracen (LII) mit Formaldehyd und Chlorwasserstoff.

1,5 g 10-Methyl-1,2-benzanthracen (Sintern ab 133°, Schmelzen bei 136—138°) wurden unter Erwärmen in 7,5 g Dioxan gelöst und mit 4,9 g Formalin (10 Mol CH_2O) und 6 g konzentrierter Salzsäure (10 Mol HCl) versetzt. In die trübe Mischung wurde auf dem Wasserbade unter Rückfluß und Turbinieren 6 Stunden Chlorwasserstoff eingeleitet. Das Reaktionsgemisch wurde allmählich braun. Beim Erkalten setzte sich eine braune, knetbare Masse ab. Nun wurde mit Wasser verdünnt, die wäßrige Flüssigkeit abgegossen, und die braune, knetbare Masse in Benzol aufgenommen. Die Benzollösung wurde mit Wasser, verd. Sodalösung, Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Benzols im Vakuum bei Wasserbadtemperatur hinterblieben 1,7 g eines braunen, dickflüssigen Öls, das nach einigen Tagen in eine zähe, knetbare Masse überging.

0,8 g davon wurden bei 0,4 mm destilliert:

1. 230—240° unter teilweiser Zersetzung, 0,3 g, dunkelgelbes Öl
2. zersetzter Rückstand, ca. 0,3 g.

Eine Probe des destillierten Produktes wurde mit wenig Alkohol verrieben; es trat aber auch nach mehrtägigem Stehen kein Festwerden ein.

Analyse des destillierten Öls:

34,3 mg Subst., 6,0 mg AgCl

$C_{20}H_{15}Cl$: ber.: Cl = 12,20%

gef.: Cl = 4,33%

0,4 g der zähen, knetbaren Masse wurden mit wenig Alkohol verrieben, und das gebildete dunkelgelbe Pulver abgesaugt: 0,38 g; Zersetzung bei 80—85° (schwach halogenhaltig).

Dieses wurde unter Erwärmen in Aceton gelöst, und die Acetonlösung mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt. Der nach dem Erkalten ausgefallene braune, klebrige Niederschlag (a) wurde mit wenig Alkohol verrieben: braunes Pulver, 0,06 g; Zersetzung bei 80—85°. Das Filtrat von (a) wurde mit Wasser ausgespritzt, und die gebildete flockige, gelbe Ausfällung abgesaugt: gelbes Pulver, 0,28 g, Smp.: Sintern ab 60°, Schmelzen bei 93—95°.

Dieses gelbe Pulver wurde nun mit viel Alkohol ausgekocht, und die alkoholische Lösung von einem ungelösten klebrigen Rückstand abgegossen. Die warme alkoholische Lösung wurde mit Wasser bis zur Trübung versetzt, und der nach dem Erkalten gebildete Niederschlag abgesaugt: gelbes Pulver, 0.05 g (schwach halogenhaltig), Smp.: Sintern ab 120°, Zusammenschmelzen unter Dunkelfärbung um 140°.

Die Mischprobe mit 10-Methyl-1,2-benzanthracen vom Smp. 140—141° ergab: Sintern ab 118°, Zusammenschmelzen um 130°.

Die Analyse des destillierten Produktes deutet darauf hin, daß eine geringe Chlormethylierung eingetreten ist, jedoch konnte ein reines Produkt nicht gefaßt werden.

Umsetzung von 10-Chlormethyl-1,2-benzanthracen (L) mit Pyridin.

Eine kleine Menge 10-Chlormethyl-1,2-benzanthracen vom Smp. 190—192° wurde mit überschüssigem Pyridin einige Minuten zum Sieden erhitzt, wobei klare Lösung eintrat. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser verdünnt und mit verd. Salzsäure angesäuert. Es trat zunächst nur eine Trübung ein; nach 1-tägigem Stehen bildete sich jedoch ein heller, flockiger Niederschlag, der abfiltriert wurde. Durch Umkristallisieren aus Aceton erhielt man ein farbloses Pulver vom Schmelzpunkt 149—150° (halogenhaltig).

Die Substanz ist schwer löslich in Äther, Petroläther, Benzol und Aceton, ziemlich leicht löslich in Wasser und leicht löslich in Alkohol.

Die Analyse beweist, daß ein quartäres Salz entstanden ist.
Analyse: 21,3 mg Subst., 0,73 ccm N_2 (19°, 752 mm)
$C_{24}H_{18}ClN$: ber.: N = 3,94%
gef.: N = 3,96%

B. Umsetzung von 1,2-Benzanthracen mit Formaldehyd und Bromwasserstoff.

10 g 1,2-Benzanthracen wurden unter Erwärmen in 50 g Dioxan gelöst und mit 34,6 g Formalin (10 Mol CH_2O) und 94 g 38-prozentiger Bromwasserstoffsäure (10 Mol HBr) versetzt. Die Substanz fiel bei Zugabe von Formalin und Bromwasserstoffsäure teilweise wieder aus. In das Gemisch wurde auf dem Wasserbade unter Rückfluß und Turbinieren 6 Stunden Bromwasserstoff eingeleitet. Nach ca. 1 Stunde begann Dunkelfärbung der Reaktionsmasse, und nach ca. 3 Stunden ging der ungelöste Teil der Substanz in ein dunkelbraunes Öl über. Nach Beendigung der Reaktion wurde mit Wasser verdünnt, die wäßrige Flüssigkeit abgegossen, und der dunkelbraune, ölige Rückstand im Vakuumexsikkator weitgehend von dem noch anhaftenden Wasser befreit: 95 g. Durch Verreiben mit viel Äther bildete sich ein grünschwarzer Niederschlag, welcher abgesaugt wurde. (Das ätherische Filtrat wurde nicht weiter untersucht.) Nach dem Trocknen auf Ton erhielt man so 11,5 g einer grünschwarzen, etwas klebrigen Masse. Dieselbe wurde mit Benzol ausgekocht und von einem ungelösten dunkelgrünen Rückstand (1 g), der bei 360° nicht geschmolzen war, heiß filtriert. Das Filtrat hinterließ nach dem Abdestillieren des Benzols 8,7 g einer dunkelbraunen, festen Masse, die ab 180° sinterte und bei 185—195° schmolz.

2 g davon wurden 2 mal aus Benzol umkristallisiert und ergaben dabei nur 0.055 g eines gelben Pulvers, das ab 250° sinterte und sich bei 258—260° zersetzte.
Analyse: 16,200 mg Subst., 17,760 mg AgBr
$C_{21}H_{15}Br_3$: ber.: Br = 47,30%
gef.: Br = 46,65%

Es wäre möglich, daß hier 3 Brommethylgruppen in das Molekül des 1.2-Benzanthracens eingetreten sind, jedoch ist das Analysenergebnis hierfür nicht unbedingt beweisend, da infolge der großen Verluste beim Umkristallisieren auf eine weitere Reinigung des

Produktes vom Zersetzungspunkt 258—260° verzichtet wurde, sodaß der hohe Halogengehalt auch durch noch vorhandene Verunreinigungen bedingt sein kann.

1, 2, 5, 6 - Dibenzanthracen (XVII).

A. Umsetzung von 1,2,5,6-Dibenzanthracen mit Formaldehyd und Chlorwasserstoff.

5 g 1,2,5,6-Dibenzanthracen[31]) wurden mit 20 ccm Benzol, 10 g Formalin (7 Mol CH_2O) und 20 ccm konzentrierter Salzsäure versetzt. In das Gemisch wurde auf dem Wasserbade unter Rückfluß und Turbinieren 7 Stunden Chlorwasserstoff eingeleitet. Es trat dabei zunächst keine sichtbare Veränderung ein; später wurde die Substanz etwas dunkler und kompakter. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser verdünnt, und der gelbe, kristalline Niederschlag abgesaugt: 4,5 g; Schmelzpunkt 258—260° (halogenfrei).

Von dem aus einer Benzollösung und Wasser bestehenden Filtrat wurde die Benzolschicht abgetrennt. Dieselbe wurde mit Wasser, verd. Natronlauge, Wasser gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Benzols hinterblieben 0,5 g eines rotbraunen, bald erstarrenden Öls (halogenfrei).

Zurückgewonnene reine Ausgangssubstanz: 4,5 g = 90% d. Th.

B. Umsetzung von 1,2,5,6-Dibenzanthracen mit Formaldehyd und Bromwasserstoff.

4 g 1,2,5,6-Dibenzanthracen wurden mit 30 g Dioxan (beim Erwärmen trat teilweise Lösung ein), 11,4 g Formalin (10 Mol CH_2O) und 30 g 38-prozentiger Bromwasserstoffsäure (10 Mol HBr) versetzt und unter Einleiten von Bromwasserstoff 6 Stunden auf dem Wasserbade unter Rückfluß turbiniert. Nach ca. $^1/_2$ Stunde begann Dunkelfärbung, die rasch zunahm und zu einem fast schwarzen Reaktionsgemisch führte. Nach Beendigung der Reak-

---

[31]) Clar, B. 62, 350 (1929):
Umsetzung von β-Naphtoylchlorid mit β-Methylnaphtalin und Aluminiumchlorid; Destillation des gebildeten Ketons bei Atmosphärendruck, das dabei unter Wasserabspaltung in 1,2,5,6-Dibenzanthracen übergeht.
Die Reinigung des Rohproduktes erfolgte durch Umkristallisieren aus Benzol: Schmelzpunkt 257—259° (Clar: 262°).

tion wurde mit Wasser verdünnt, die wäßrige Flüssigkeit abgegossen, und der dunkelbraune, ölige Rückstand, in dem ein hellerer Niederschlag suspendiert war, im Vakuumexsikkator weitgehend von dem noch anhaftenden Wasser befreit: 60 g. Der in dem Öl suspendierte Niederschlag wurde abgesaugt (a).

Man erhielt so 3,6 g einer grünlich-gelben, festen, noch etwas öligen Masse, die aus Dioxan-Wasser umgefällt wurde: 2,2 g (= 33% d. Th.). Das gelbliche Pulver zeigte Dunkelfärbung um 280° und war bei 360° nicht geschmolzen.
Das Produkt ist fast unlöslich in Petroläther, Äther, Alkohol und Aceton und schwer löslich in Benzol und Dioxan.
Analyse: 13,680 mg Subst., 11,070 mg AgBr
$C_{24}H_{16}Br_2$: ber.: Br = 34,45%
gef.: Br = 34,44%
Wie später (Seite 109) gezeigt werden wird, ist die erhaltene Dibrommethylverbindung 9,10 - Dibrommethyl - 1,2,5,6 - dibenzanthracen (LVII).

Das dunkelbraune, ölige Filtrat von (a) wurde mit viel Äther versetzt, und der dabei entstandene grünschwarze Niederschlag abgesaugt: 1,2 g; Sintern ab 100°, Zersetzung bei 120°. Er wurde nicht näher untersucht.

Das ätherische Filtrat wurde mehrmals mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und hinterließ nach dem Abdestillieren des Äthers 50 g eine braunen Öls. Dasselbe schied nach mehrtägigem Stehen noch einen hellgelben Niederschlag ab, welcher abgesaugt wurde (b): 1,3 g; Smp.: Sintern ab 190°, Schmelzen 200—205°. Durch Umkristallisieren aus Dioxan unter Zusatz von Wasser wurden daraus 0,5 g eines gelblichen Pulvers erhalten, das ab 200° sinterte und um 210° schmolz.
Analyse: 43,0 mg Subst., 35,7 mg AgBr
$C_{24}H_{16}Br_2$: ber.: Br = 34,45%
gef.: Br = 35,33%
Es wurde nicht näher untersucht, ob diese Dibrommethylverbindung mit 9,10-Dibrommethyl-1,2,5,6-dibenzanthracen isomer ist, oder ob sie nur infolge Verunreinigung mit demselben im Schmelzpunkt nicht übereinstimmt.

Das braune, ölige Filtrat von (b) wurde ebenfalls nicht weiter aufgearbeitet.

Umsetzung von 9,10-Dibrommethyl-1,2,5,6-dibenzanthracen (LVII) mit Diäthylamin.

0,2 g des gelblichen Pulvers (Dunkelfärbung um 280°, bei 360° nicht geschmolzen) wurden mit 3 g Diäthylamin 5 Stunden unter

Rückfluß auf dem Wasserbade erwärmt. Es trat dabei keine Lösung ein. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser verdünnt, mit verd. Salzsäure angesäuert und von sehr wenig ungelöstem, braunem Rückstand filtriert. Das Filtrat wurde mit Natronlauge alkalisch gemacht, ausgeäthert, und die Ätherlösung mit Kaliumhydroxyd getrocknet. Sie hinterließ nach dem Abdestillieren des Äthers ein gelbes Öl, das beim Verreiben mit wenig Petroläther einen hellgelben Niederschlag abschied. Derselbe wurde abfiltriert (a): 0,04 g; Smp.: Sintern ab 175°, Schmelzen 178—183°.

Analyse: 20,9 mg Subst., 1,05 ccm N_2 (22°, 746 mm)

$C_{32}H_{36}N_2$: ber.: N = 6,25%
gef.: N = 5,71%

Pikrat:
Das durch Versetzen der ätherischen Lösung des Amins mit ätherischer Pikrinsäure dargestellte Pikrat zeigte den Zersetzungspunkt 244—245°.

Das Filtrat von (a) hinterließ nach dem Abdestillieren des Petroläthers eine ölige Masse, die durch Aufnehmen in verd. Salzsäure und Wiederausfällen mit Natronlauge 0,05 g eines dunkelgelben, klebrigen Pulvers lieferte.
Das daraus dargestellte Pikrat sinterte ab 100° und schmolz um 120°.

Es ist anzunehmen, daß die zuletzt erhaltene Base identisch ist mit dem Amin vom Smp.: Sintern ab 175°, Schmelzen 178—183°, jedoch war bei der kleinen Menge des anfallenden Produktes eine Reinigung nicht möglich.

Oxydation von 9,10-Dibrommethyl-1,2,5,6-dibenzanthracen (LVII) mit Chromsäure in Eisessig.

1 g des gelblichen Pulvers (Dunkelfärbung um 280°, bei 360° nicht geschmolzen) wurde mit 200 ccm Eisessig unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, wobei nur sehr wenig in Lösung ging. Dazu wurde die warme Lösung von 2 g Chromsäure in wenig Eisessig gegeben, und die nach 3-stündigem Erhitzen gebildete dunkelgrüne Lösung von wenig ungelöstem, braunem Rückstand heiß filtriert. Das Filtrat wurde in viel Wasser gegossen, und die entstandene milchige Trübung in Äther aufgenommen. Die Ätherlösung wurde mit verd. Sodalösung und Wasser gewaschen (die gelbe Sodalösung ergab beim Ansäuern nur eine Trübung), mit Natriumsulfat getrocknet und hinterließ nach dem Abdestillieren des Äthers 0,4 g einer orangefarbenen, halbfesten Masse. Durch 3 maliges Umkristallisieren aus Eisessig wurde daraus ein orange-

farbenes Pulver erhalten, das bei 235° sinterte und bei 242° vollständig geschmolzen war.

Das halogenfreie Produkt ergab beim Kochen mit Zinkstaub und Natronlauge Rotfärbung.

1,2,5,6-Dibenzanthrachinon (LVIII) schmilzt nach Clar[31]) bei 244—245°. Trotz des geringen Schmelzpunktsunterschiedes ergibt sich wohl einwandfrei, daß das von mir erhaltene Produkt ebenfalls 1,2,5,6-Dibenzanthrachinon ist, wodurch der Beweis erbracht ist, daß bei der Brommethylierung des 1,2,5,6-Dibenzanthracens 9,10-Dibrommethyl-1,2,5,6-dibenzanthracen entsteht.

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Leitung von Herrn Professor Dr. J. v. Braun im chemischen Institut der Universität Frankfurt am Main ausgeführt. Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. J. v. Braun, möchte ich an dieser Stelle für die vielen Anregungen und Ratschläge, mit denen er mich bei der Ausführung der Arbeit förderte, meinen aufrichtigen Dank aussprechen.

Lebenslauf.

Am 12. Januar 1910 wurde ich, Erich Kamp, arischer Abstammung, zu Mainz als Sohn des Kaufmanns Karl Kamp geboren. Ab Ostern 1916 besuchte ich die Volksschule zu Mainz und trat dann Ostern 1920 in die Oberrealschule zu Mainz ein, die ich Ostern 1929 mit dem Zeugnis der Reife verließ.

Vom Sommersemester 1929 bis zum Sommersemester 1931 studierte ich an der Technischen Hochschule zu Darmstadt Naturwissenschaften, um die Studienratslaufbahn einzuschlagen. Im Wintersemester 1931/32 wechselte ich jedoch meine Studienfächer und widmete mich von diesem Zeitpunkt an dem Studium der Chemie an der Universität Frankfurt am Main. Das erste Verbandsexamen legte ich am 11. Mai 1933 ab, das zweite am 26. Oktober 1934. Darauf führte ich im Wintersemester 1934/35 und Sommersemester 1935 die vorliegende Arbeit unter der Leitung von Herrn Professor Dr. J. v. Braun aus.

Meine akademischen Lehrer waren: v. Braun, Bonhoeffer, Borsche, Dingeldey, F. Hahn, G. Hahn, Magnus, Moldenhauer, Nacken, Rau, Schwarz, Wöhler. Ihnen allen bin ich zu großem Dank verpflichtet.